



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA

FRANCISCO WAGNER DE QUEIROZ ALMEIDA NETO

FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE VIDRO COM ORGANOSSILANO

FORTALEZA

2016

FRANCISCO WAGNER DE QUEIROZ ALMEIDA NETO

FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE VIDRO COM ORGANOSSILANO

Monografia apresentada ao Curso de Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador Pedagógico: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

Orientador Profissional: Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- A446f Almeida Neto, Francisco Wagner de Queiroz.
Funcionalização de superfície de vidro com organossilano / Francisco Wagner de Queiroz
Almeida Neto. – 2016.
71 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento
de Química Analítica e Físico Química, Curso de Química, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
1. Espectroscopia vibracional. 2. Química de materiais. I. Título.

CDD 540

FRANCISCO WAGNER DE QUEIROZ ALMEIDA NETO

FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE VIDRO COM ORGANOSSILANO

Monografia apresentada ao Curso de Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador pedagógico: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto **Orientador profissional:** Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula

Aprovada em: 15/01/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (Orientador Pedagógico)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Amauri Jardim de Paula (Orientador Profissional)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Me. Francisco de Assis Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, familiares e todos que
contribuíram nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus em virtude do dom da vida e por tudo que Ele me proporciona.

Aos meus pais, pelo amor e apoio em todos esses anos. Sou grato ao esforço deles para me garantir uma boa educação, tanto na escola quanto na vida. Por estarem sempre me aconselhando e mostrando os melhores caminhos para crescer na vida e ser uma pessoa melhor todos os dias. Agradeço também a todos meus familiares por me ajudarem em todos os momentos.

À minha amada Ana Carolina, por todo o apoio, carinho, dedicação e força nessa caminhada. Por estar sempre ao meu lado, alegrando a minha vida. Obrigado por sempre cuidar tão bem de mim.

Aos meus amigos, em especial: Thiago Teixeira (Homem de Ferro), Victor Cunha e Vinícius Queirós (Icó) por todos os momentos divertidos, e também por compartilhar o medo antes de provas e seminários.

Aos meus professores da graduação, por compartilharem seus conhecimentos e me ajudarem a evoluir como futuro profissional. Em especial: Francisco Belmino, Izaura Cirino, Ronaldo do Nascimento, Geraldo Barbosa, Luiz Lopes, Paulo Naftali, Chico Monte, Abdou Garba, Mary Anne, Odair Pastor, Alcinéia Conceição, Helena Becker, Ruth Vidal, Robério Rogério, Esdras Medeiros e José Hélio.

Ao meu orientador Amauri Jardim de Paula, pela excelente orientação e por todo o conhecimento repassado com muita atenção, didática e paciência. Agradeço também ao meu orientador pedagógico Pedro de Lima Neto, pelos conselhos e longas conversas.

Aos colegas do laboratório LaMFA, em especial do grupo SolBIN, por todas as horas de experimento para a realização desta pesquisa.

Às minhas turmas de monitoria, sob a orientação da excelente professora Eliana Romero, pela oportunidade de melhorar a minha didática e chegar mais próximo do meu sonho de ser professor.

Ao senhor Raimundo, por me vender café durante quatro anos sempre com um sorriso no rosto. Obrigado também a todos os funcionários dos laboratórios, da limpeza e da administração da Química.

Por fim, gostaria de agradecer à Universidade Federal do Ceará por todo aprendizado e por proporcionar a oportunidade de me graduar no curso dos meus sonhos.

**“Faça ou não faça. A tentativa não existe.”
(Mestre Yoda)**

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a funcionalização de superfícies de vidro e posterior caracterização usando as técnicas de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier, Espectroscopia de Energia Dispersiva e Microscopia Eletrônica de Varredura, para o estudo da morfologia e características estruturais. Foram preparadas amostras em sete condições diferentes: 500 μL de APTMS em 50,0 mL de etanol por 30 e 60 minutos; 500 μL de APTMS em uma mistura de 47,5 mL de etanol e 2,5 mL de água deionizada por 15,30 e 60 minutos; 500 μL de APTMS e TEOS em 50,0 mL de etanol por 30 e 60 minutos. Após a silanização, deixou-se secar por duas horas em uma placa de Petri sobre uma chapa aquecedora com temperatura 100°C medida em um termômetro. Ao analisar os espectros na região do infravermelho foram vistos picos em regiões características: em torno de 1600 cm^{-1} o movimento de *bend* de uma amina primária; na faixa de 2850-3000 cm^{-1} caracterizando o movimento de estiramento da ligação C-H; em torno de 1350 cm^{-1} o movimento de *bend* da ligação C-H, mostrando a presença dos grupos orgânicos de organossilano sobre a superfície do vidro. A confirmação da funcionalização foi também obtida através dos espectros de EDS, com os picos em 0,225 e 0,38 keV, que são característicos dos elementos carbono e nitrogênio, respectivamente. Com a funcionalização do vidro é possível modificar suas propriedades físico químicas, como a hidrofobicidade, distribuição de cargas, e também se abrem inúmeras possibilidades de funcionalização da superfície do vidro através de ligação a partir do organossilano.

Palavras-chave: Organossilano, Funcionalização, APTMS

ABSTRACT

This work aims the functionalization of glass surfaces and further characterization using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy, to study the morphology and structural. Samples were prepared in seven different conditions: 500 μL of APTMS in 50.0 mL of ethanol for 30 and 60 minutes; 500 μL of APTMS in a mixture of 47.5 mL of ethanol and 2.5 mL of deionized water for 15,30 and 60 minutes; 500 μL of APTMS and TEOS in 50.0 mL of ethanol for 30 and 60 minutes. After the silanization, the glass pieces was left to dry for two hours in a Petri dish on a heating plate at the temperature 100°C, measured by a thermometer. The spectra of the glass pieces in the infrared region show peaks in feature regions: around 1600 cm^{-1} the bending mode of primary amine; in the range of 2850-3000 cm^{-1} the stretching mode of the CH Bond; around 1350 cm^{-1} the bending mode of the CH bond. The EDS spectra show peaks at 0.255 and 0.38 keV. These peaks are characteristic of carbon and nitrogen elements, respectively. Using the functionalization of glass it is possible to modify its physicochemical properties such as hydrophobicity, charge distribution, and also opens numerous possibilities for the functionalization of glass surface through connection from the organosilane.

Keywords: Organosilane, Functionalization, APTMS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diversas maneiras de como o organossilano, de forma geral $\{X-[(CH_2)_3]\}_3Si(OR)_3$, podem reagir com os grupos hidroxila presente na superfície.....	19
Figura 2	Formula estrutural do APTMS.....	20
Figura 3	Formula estrutural do TEOS.....	20
Figura 4	Reações de hidrólise e esterificação em equilíbrio.....	21
Figura 5	Reações de condensação.....	21
Figura 6	Reação de hidrólise de um organossilano usando isótopo do oxigênio para confirmar a proposta do ataque nucleofílico ao átomo de silício.....	22
Figura 7	Efeitos indutivos dos substituintes ligados ao silício.....	23
Figura 8	Experimentos usando diversos alcoxissilanos para estudar o efeito dos substituintes e com catalisador (a) básico (b) ácido em etanol como solvente. ●, $(CH_3)_3SiOC_2H_5$; Δ, $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$; □, $CH_3Si(OC_2H_5)_3$; ○, $Si(OC_2H_5)_4$; ▽, $Si(OCH_3)_4$	24
Figura 9	Mecanismo proposto para a hidrólise.....	25
Figura 10	Mecanismo proposto com retenção da configuração.....	26
Figura 11	Mecanismo proposto para a hidrólise básica (a) primeiro estado de transição (b) segundo estado de transição.....	27
Figura 12	Mecanismo proposto para a reação de condensação.....	28
Figura 13	Reações de um organossilano em uma superfície.....	29
Figura 14	Processos para a adição de grupos OH na superfície da sílica amorfa (a) pela condensação (b) pela reação de hidrólise da sílica desidratada.....	31
Figura 15	Representação da superfície de um tipo de vidro com impurezas.....	32
Figura 16	Arranjo experimental para o ataque com KOH.....	35
Figura 17	Arranjo experimental para a silanização.....	37
Figura 18	Borda do vidro silanizado. O filme permaneceu concentrado no centro da peça.....	56
Figura 19	Heterogeneidade do filme formado sobre o vidro.....	56
Figura 20	Vidro silanizado para $t = 60$ min apenas em EtOH.....	57
Figura 21	Imagens da parte central do vidro silanizado.....	57

Figura 22	Imagens retiradas do MEV para o organossilano na mistura em $t = 60$ min.....	59
Figura 23	Vidro silanizado como feito anteriormente.....	60
Figura 24	Silanização do vidro com APTMS + TEOS em $t = 60$ min.....	62

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Espectro de infravermelho do vidro atacado e não silanizado.....	40
Gráfico 2	Espectro de infravermelho do vidro tratado com APTMS em etanol absoluto e t = 30 min	41
Gráfico 3	Espectro do vidro tratado com ATPMS em 50,0 mL de etanol absoluto e t = 60 min.....	42
Gráfico 4	Espectro do vidro tratado com ATPSM em 47,5 mL de EtOH + 2,5 mL de H ₂ O e t = 15 min.....	43
Gráfico 5	Espectro do vidro tratado com APTMS em 47,5 mL de EtOH + 2,5 mL de H ₂ O e t = 30 min.....	44
Gráfico 6	Espectro do vidro tratado com APTMS em 47,5 mL de EtOH + 2,5 mL de H ₂ O e t = 60 min.....	45
Gráfico 7	Espectro do vidro tratado com APTMS + TEOS em 50,0 mL de EtOH absoluto e t = 30 min.....	46
Gráfico 8	Espectro do vidro tratado com APTMS + TEOS em 50,0 mL de EtOH absoluto e t = 60 min.....	47
Gráfico 9	Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS em 50, mL de EtOH absoluto e t = 30 min.....	49
Gráfico 10	Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS em 50, mL de EtOH absoluto e t = 60 min.....	50
Gráfico 11	Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS em uma mistura de EtOH e H ₂ O e t = 15 min.....	51
Gráfico 12	Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS em uma mistura de EtOH e H ₂ O e t = 30 min.....	52

Gráfico 13	Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS em uma mistura de EtOH e H ₂ O e t = 60 min.....	53
Gráfico 14	Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS + TEOS em EtOH absoluto e t = 30 min.....	54
Gráfico 15	Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS + TEOS em EtOH absoluto e t = 60 min.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades físicas e químicas do silício.....	17
Tabela 2	Estudo do efeito estérico na hidrólise de tetraalcóxissilanos.....	22

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTMS	(3-aminopropil)trimetóxisilano
TEOS	Tetraetil-ortossilicato
KOH	Hidróxido de potássio
FTIR	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
H ₂ O	Água
EtOH	Etanol
CH ₃	Grupo metil
CH ₂	Grupo metileno
NH ₂	Grupo amino

LISTA DE SÍMBOLOS

®	Marca Registrada
%	Porcentagem
→	Sentido da reação
μ	Micro
°C	Graus Celsius
π	pi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Silício	16
3.1.1	<i>Aplicação do silício</i>	17
3.1.2	<i>Óxidos de silício</i>	18
3.2	Organossilanos	19
3.2.1	<i>Hidrólise e Condensação de organossilanos</i>	20
3.2.1.1	<i>Tendências gerais</i>	21
3.2.1.2	<i>Hidrólise</i>	21
3.2.1.2.1	<i>Efeito do catalisador</i>	22
3.2.1.2.2	<i>Efeitos indutivos e estéricos</i>	22
3.2.1.2.3	<i>Efeitos do solvente</i>	25
3.2.1.2.4	<i>Mecanismo</i>	25
3.2.1.3	<i>Condensação</i>	27
3.2.1.3.1	<i>Efeitos de catalisadores</i>	27
3.2.1.3.2	<i>Efeitos estéricos e indutivos</i>	28
3.2.1.3.3	<i>Efeitos do solvente</i>	28
3.2.1.3.4	<i>Mecanismo</i>	28
3.2.2	<i>Tratamento de superfícies</i>	29
3.3	Vidro	30
3.3.1	<i>Definição</i>	30
3.3.2	<i>Estudo da superfície</i>	31
3.4	Vidro funcionalizado	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Materiais	34
4.2	Limpeza do substrato de vidro	34
4.3	Ataque com hidróxido de potássio	35
4.4	Silanização	36

4.5	Métodos de caracterização.....	37
4.5.1	<i>Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier.....</i>	37
4.5.2	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDS).....</i>	38
4.5.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	39
5.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDS).....	47
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
5.3.1	<i>APTMS em EtOH em t = 30 min.....</i>	55
5.3.2	<i>APTMS em EtOH em t = 60 min.....</i>	56
5.3.3	<i>APTMS na mistura de EtOH/H₂O em t = 30 min.....</i>	57
5.3.4	<i>APTMS na mistura de EtOH/H₂O em t = 60 min.....</i>	58
5.3.5	<i>APTMS + TEOS em etanol em t = 30 min.....</i>	60
5.3.6	<i>APTMS + TEOS em etanol em t = 60 min.....</i>	61
6	CONCLUSÃO	63
7	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Esta monografia trata da determinação e padronização de condições para a realização da funcionalização (ou silanização) de peças de vidro, utilizando etanol como solvente misturado (ou não) com uma pequena quantidade de água, com compostos orgânicos denominados organossilanos.

O vidro possui naturalmente grupos hidroxila em sua superfície e através de um ataque nucleofílico do átomo de oxigênio desses grupos ao átomo de silício do organossilano, é formada uma ligação $\text{Si}_{(\text{vidro})}\text{-O-Si}$ que mantém covalentemente o reagente ligado na superfície. Esse recobrimento altera as propriedades físicas químicas do vidro dando diversas novas aplicações.

O etanol foi escolhido como solvente devido ao fato de dissolver o organossilano usado (APTMS) e também por seu fácil manuseio e disponibilidade no mercado. Outros solventes orgânicos, tais como metanol, propanol, tolueno, possuem além do problema da toxicidade por parte de alguns desses solventes, restrição de quantidade para a compra. Portanto, pensando em escala industrial, não seria viável a utilização desses solventes.

A água não foi escolhida como solvente porque participa diretamente de reações com os organossilanos, descritas detalhadamente na revisão da literatura, diminuindo assim a quantidade de reagente presente na solução para o recobrimento da superfície de interesse.

A confirmação da formação do filme sobre o vidro foi feita usando testes de caracterização como: Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier que identifica modos vibracionais e o aparecimento de modos específicos que não aparecem no vidro não silanizado; Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X, que fornece a informação de quais elementos estão presentes na amostra, podendo assim concluir se existe ou não elementos na amostra; e Microscopia Eletrônica de Varredura, que por fim, mostra a morfologia do filme sobre a superfície em estudo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é o estudo da funcionalização de superfícies de vidro utilizando o composto organossilano APTMS e o posterior caracterização da morfologia e estrutura desses substratos de vidro com as técnicas de Espectroscopia Vibracional no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDS).

2.2 Objetivos específicos

- Estudar a formação de filmes de APTMS em superfícies de vidro utilizando o etanol como solvente com adição ou não de água.
- Padronizar a funcionalização de peças de vidro.
- Estudar a formação do filme na presença de tetraetil-ortossilicato.
- Caracterizar cada condição usando as técnicas de Espectroscopia na Região do infravermelho com transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura e a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Silício

Silício, de *silex* ou *silicis*, que significa “pedra dura”, foi sintetizado artificialmente pela primeira vez em 1824 pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius através da reação sob aquecimento do tetrafluoreto de silício (SiF_4) com potássio (K). Pertence ao grupo do carbono, grupo 14 da tabela periódica, e possui símbolo químico Si. Na natureza são encontrados três isótopos do elemento, o silício 28 (92,2%), o silício 29 (4,7%) e o silício 30 (3,1%). Existem ainda quatro isótopos radiativos [1,2].

O silício pode ser produzido como um sólido cristalino, com uma coloração azul acinzentada, um brilho praticamente metálico, mas é um semicondutor e não um metal devido à sua baixa condutividade elétrica. Possui propriedades químicas bastante semelhantes às do carbono: relativamente inerte à temperatura ambiente, e por meio da elevação da temperatura apresenta aumento da sua reatividade com os halogênios e com certos metais [2,3,4].

O silício é um dos elementos mais abundantes no universo, possuindo maior percentagem o hidrogênio, o hélio, o neônio, o oxigênio, o nitrogênio e o carbono. Em torno de 27% da crosta terrestre é constituída por silício. Da mesma forma que o carbono, o silício caracteriza-se pela sua capacidade de formar quatro ligações. O carbono pode usar os orbitais p para a realização de ligações π . Devido ao maior raio atômico do silício em relação ao do carbono, uma possível sobreposição de orbitais p levaria a uma interação menos eficaz e com impedimento estérico, sendo inviável a realização da ligação dessa maneira. Entretanto, são conhecidos compostos que contem ligações π e nesses casos, o átomo de silício utiliza orbitais d [1,3,4,7].

Na natureza, o silício é encontrado somente na forma de seus compostos, sendo encontrado em quase todas as rochas, areias, barros e solos. Quando combinado com o oxigênio forma o dióxido de silício ou sílica (SiO_2); com o oxigênio e outros elementos, como alumínio, magnésio, cálcio, sódio, potássio ou ferro, forma silicatos. Compostos de silício são conhecidos há milhares de anos, por exemplo, cerâmica, tijolo e vidro que são feitos de silicatos que são materiais que ocorrem naturalmente [1,6].

Geralmente, o silício não é atacado pelos ácidos comumente usados. Para dissolvê-lo é necessário o uso de uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF). Libera H_2 quando reage com soluções aquosas alcalinas como mostrado na equação (1). Não entra em combustão espontânea na atmosfera, logo não reage diretamente com o oxigênio, porém na

presença de flúor, o silício reage e produz óxido. A Tabela 1 mostra algumas propriedades físicas e químicas do silício [2,5].



Tabela 1: Propriedades físicas e químicas do silício

Propriedades	
Número atômico	14
Configuração eletrônica no estado fundamental	[Ne] 3s ² 3p ²
Peso atômico	28,086
Ponto de fusão	1414°C
Ponto de ebulição	2355°C
Densidade	2,42 g/cm ³
Estado de oxidação	+4

3.1.1 Aplicação do silício

Em escala industrial, é obtido reduzindo-se o óxido de silício e raspa de ferro com coque segundo a equação química balanceada (2). Mais de um milhão de toneladas de silício são produzidas anualmente [3].



O silício possui uma estrutura eletrônica muito peculiar, sendo de enorme importância na indústria eletrônica, por exemplo, como semicondutor. Para isso, é necessário que o silício tenha elevada pureza, sendo obtido convertendo-se Si em tetracloreto de silício (SiCl₄), purificando-o por destilação, e reduzindo-se o cloreto com magnésio (Mg) ou zinco (Zn). O silício de alta pureza é dopado com outros elementos tais como boro (B), fósforo (P) e arsênio (As) para formar materiais semicondutores, que são os materiais básicos na construção de chips de computadores, transistores, diodos de silício, interruptores especiais e vários outros componentes de circuitos eletrônicos. Na indústria metalúrgica, é utilizado como agente redutor e na fabricação de ligas de aço, latão e bronze. Possui diversas aplicações dependendo

de sua estrutura: na forma de sílica (areia), é usado na fabricação de materiais refratários. Na forma de *quartzo*, é empregado na fabricação de vidros especiais, como os boro-silicatos (tipo *Pyrex*[®]), esmaltes, vernizes especiais e cerâmicas variadas. Quando misturado ao cimento, é utilizado para a fabricação de tijolos e diferentes concretos. Há compostos de silício de grande poder absorvente sendo empregados como antissépticos e secantes em ataduras para curativos [1,2,3].

3.1.2 Óxidos de silício

Dois óxidos de silício são conhecidos: SiO e SiO₂. Supõe-se que o monóxido se forme na redução do SiO₂ com Si conforme a reação (3), a alta temperatura, mas há dúvidas sobre sua existência à temperatura ambiente [3].



O dióxido de silício (SiO₂), ou sílica como é normalmente chamado, é muito abundante na forma de areia e *quartzo*. É constituído por uma estrutura tridimensional de unidades periódicas, possuindo assim um elevado ponto de fusão. Existe em no mínimo 12 formas diferentes, sendo as principais o *quartzo*, tridimita e a cristobalita, cada uma das quais tem uma estrutura diferente a altas e baixas temperaturas. O *α-quartzo*, um dos principais componentes do granito e do arenito, é a forma mais comum [3].

O dióxido de silício puro é incolor, porém é possível adiciona-lhe cor através da adição de pequenas quantidades de outros metais, produzindo assim pedras semipreciosas: a ametista (violeta), o *quartzo* rosa (cor de rosa), o *quartzo* enfumado (marrom), o *quartzo* citrino (amarelo). Além de materiais não preciosos: a pederneira (pode ter a coloração preta por causa da presença de carbono), a ágata e o ônix [3].

Na estrutura do SiO₂ em todas suas formas, o silício ocupa o centro de um tetraedro regular e está ligado a quatro átomos de oxigênio. Cada vértice é compartilhado com outro tetraedro formando assim um arranjo periódico. O dióxido de silício é classificado como óxido ácido, ou seja, reage lentamente em uma solução aquosa alcalina, e mais rapidamente em álcalis (MOH) ou carbonatos (M₂CO₃) fundidos, formando silicatos conforme mostrado na equação (4) [3].



3.2 Organossilanos

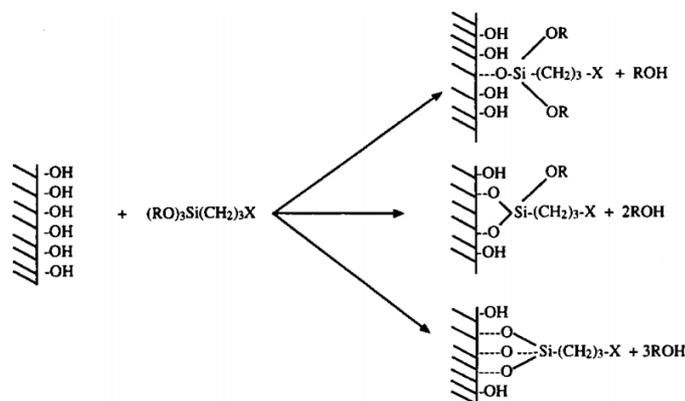
Organossilanos são compostos orgânicos derivados do silano (SiH_4) pela substituição de um a quatro átomos de hidrogênios por grupos orgânicos. Tem elevada importância na modificação de superfícies constituídas de óxidos inorgânicos, como a superfície do vidro, cujo componente majoritário é o dióxido de silício (SiO_2).

A superfície desses materiais, de origem natural ou sintética, possui alta densidade de grupos hidroxila ($-\text{OH}$) ligados aos átomos de metais dos óxidos inorgânicos, no caso do vidro formando a ligação $\text{Si}-\text{OH}$, chamado de grupo silanol, modificando-a (Figura 1) [8,9].

A nova superfície muda suas propriedades, dessa forma é denominada de organofuncionalizada. É indispensável à ativação dos grupos silanóis que consiste em remover as moléculas de água residuais, através do vácuo e aquecimento, que formam ligações de hidrogênio com os silanóis presentes na superfície, facilitando assim à ligação com as moléculas do organossilano [9].

Esses compostos foram originalmente usados como agentes de acoplamento de vidro, isto é, como promotores de adesão para revestir substratos de vidro. No início da década de vinte foram usados para a aderência e proteção contra corrosão em metais, sendo uma alternativa para o uso do cromo VI que é cancerígeno [12].

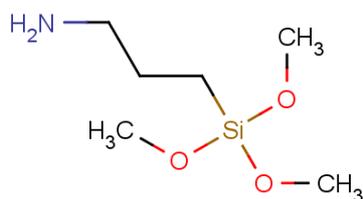
Figura 1: Diversas maneiras de como o organossilano, de forma geral $\{\text{X}-[(\text{CH}_2)_3]\}_3\text{Si}(\text{OR})_3$, podem reagir com os grupos hidroxila presente na superfície.



Fonte: Arakiki e Airoid. [9]

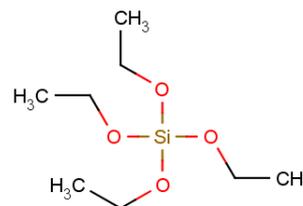
Os reagentes utilizados neste trabalho são de duas classes de organossilanos: os organotrialcóxissilanos e tetraalcóxissilanos. Desta maneira é possível propor uma fórmula geral para esses compostos: $\{X-[(CH_2)_m]\}_nSi(OR)_{4-n}$ sendo OR uma representação de um grupo alcóxi hidrolisável no qual pode ser: metóxi (-OCH₃) ou etóxi (-OCH₂CH₃). Ligado a uma cadeia de m carbonos, X é um grupo não hidrolisável, por exemplo, o grupo amino (-NH₂) ou mercapto (-SH). Tem-se que n representa a quantidade de cada um dos grupos organofuncionais que rodeiam tetraedricamente o átomo de silício. Utilizou-se compostos $\{X-[(CH_2)_m]\}_nSi(OR)_3$ e $Si(OR)_4$ quando n = 1 e n = 0 respectivamente. Para este trabalho foram empregados os seguintes: (3-aminopropil)trimetóxisilano ou APTMS (Figura 2) e Tetraetóxisilicato ou TEOS (Figura 3) [10].

Figura 2: Fórmula estrutural do APTMS



Fonte: Produzida pelo autor

Figura 3: Fórmula estrutural do TEOS



Fonte: Produzida pelo autor

Assim, é possível classificar os organoalcóxissilanos como funcionalizados e não funcionalizados: os funcionalizados são quando existe um grupo X ligado à cadeia de m carbonos e não funcionalizado quando não tem. Logo, é possível classificar o APTMS como funcionalizado [11].

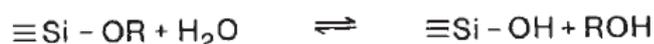
3.2.1 Hidrólise e Condensação de organossilanos

As reações de hidrólise e condensação de organossilanos envolvem diferentes passos. Frequentemente, o primeiro passo é a dissolução em solvente orgânico tal como álcool. A dissolução pode englobar solvatação, coordenação, complexação ou polimerização. O segundo passo é a hidrólise na qual, na maioria das situações, não pode ser separada da condensação [16].

3.2.1.1 Tendências gerais

Na reação de hidrólise, os grupos alcóxidos (-OR) são substituídos por grupos hidroxila (Figura 4). Essa reação ocorre em equilíbrio dinâmico, ou seja, a reação inversa, chamada de esterificação, também ocorre a uma mesma taxa que a reação direta [13].

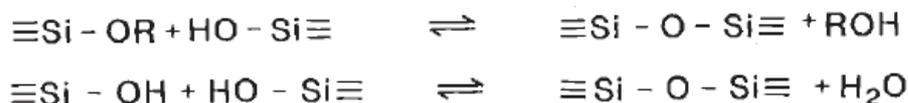
Figura 4: Reações de hidrólise e esterificação em equilíbrio



Fonte: Brinker e Scherer [13]

As reações de condensação, que também estão em equilíbrio, envolvem o grupo silanol produzindo ligações Si-O-Si, características de compostos conhecidos como siloxanos, e produção de álcool quando um dos reagentes for um organossilano (condensação alcoólica) ou produção de água quando ambos os reagentes são silanóis (condensação aquosa) como mostrado na Figura 5. As reações inversas são denominadas alcóolise e hidrólise respectivamente [13].

Figura 5: Reações de condensação



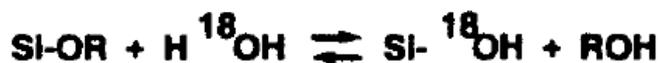
Fonte: Brinker e Scherer [13]

Desde que variações das formulas estruturais só podem ser obtidas a partir de sequencias diferentes das três reações básicas (Figuras 4 e 5), a questão principal que cerca a hidrólise e a condensação de organossilanos é quais fatores químicos e físicos são determinantes para obter uma sequencia precisa dessas reações sob diferentes condições [13].

3.2.1.2 Hidrólise

A hidrólise ocorre através de um ataque nucleofílico do átomo de oxigênio da água ao átomo de silício do organossilano. Essa proposta fica esclarecida com o uso da reação com água marcada isotopicamente, empregando o oxigênio 18. Ao realizar a reação, o álcool (Figura 6) formado não continha o isótopo para ambas os meios ácido e básico [17].

Figura 6: Reação de hidrólise de um organossilano usando isótopo do oxigênio para confirmar a proposta do ataque nucleofílico ao átomo de silício.



Fonte: Brinker [17]

Organotrialcóxissilanos e tetraalcóxissilanos hidrolisam quando expostos a vapor de água. A reação é facilitada na presença de agentes de homogeneização: álcoois, THF, dioxano, acetona. Esses agentes são particularmente úteis na realização da hidrólise de organossilanos que contém grupos orgânicos ou alcóxidos volumosos tal como o fenilfenóxissilano que quando puro não hidrolisa mesmo exposto ao vapor de água. Contudo, a adição de solventes podem facilitar as reações inversas de esterificação, alcoólise e hidrólise (Figura 4 e 5) [17].

3.2.1.2.1 Efeito do catalisador

A hidrólise ocorre mais rapidamente e de maneira completa quando catalisadores são empregados: ácido clorídrico (HCl), amônia (NH₃), ácido acético (CH₃COOH), hidróxido de potássio (KOH), aminas, fluoreto de potássio (KF), ácido fluorídrico (HF), óxidos de titânio e óxidos e alcóxidos de vanádio. Inúmeros autores relatam que ácidos são mais efetivos como catalisadores que bases [17].

3.2.1.2.2 Efeitos indutivos e estéricos

Efeitos estéricos exercem o maior efeito na estabilidade hidrolítica dos organossilanos. Quanto mais longa for a cadeia carbônica dos grupos alcóxidos mais lenta ocorre a hidrólise, porém tem-se a maior diminuição da constante de velocidade quando a cadeia possui ramificações. O efeito do tamanho e grau de ramificação da cadeia alquílica (Tabela 2) está ilustrado para a hidrólise ácida de tetraalcóxissilanos [17].

Tabela 2: Estudo do efeito estérico na hidrólise de tetraalcóxissilanos

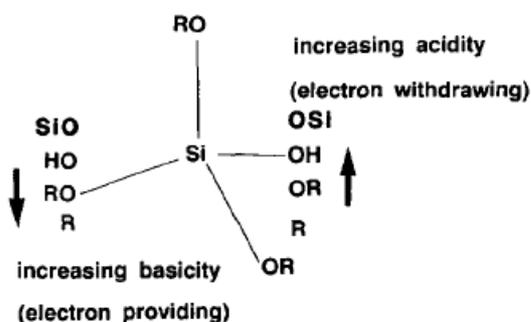
R	k (10 ² L mol ⁻¹ s ⁻¹ [H ⁺] ⁻¹)
C ₂ H ₅	5,1
C ₄ H ₉	1,9

C_6H_{13}	0,83
$(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2$	0,30
Fonte: Brinker [17]	

Efeitos indutivos são visíveis no estudo da hidrólise de metiletóxissilanos de fórmula geral $(CH_3)_x(C_2H_5O)_{4-x}Si$ com x variando de 0 a 3. Grupos alquil (R) exercem efeito indutivo que aumenta densidade eletrônica do átomo ao qual está ligado, enquanto que os grupos alcóxidos (OR) exercem efeito indutivo receptor, assim quando o átomo de silício está ligado a um grupo R recebe densidade eletrônica desse ligante ficando menos susceptível ao ataque nucleofílico. Porém quando ligado a um grupo OR, tem sua densidade eletrônica diminuída pelo ligante, aumentando sua carga parcial positiva e facilitando o ataque nucleofílico. Quando a reação de hidrólise ocorre, tem-se a substituição de um grupo OR por um grupo OH, há um aumento do efeito indutivo receptor de elétrons por parte da hidroxila em relação ao alcóxido. No caso da condensação, a substituição dos grupos OH ou OR pelo grupo OSi, também se tem um aumento do efeito indutivo receptor deixando, em ambos os processos, o átomo de silício com maior carga parcial positiva [17].

Na Figura 7 é possível verificar como as propriedades de acidez e basicidade de um terceiro grupo podem ser alteradas pela mudança de um dos ligantes. A alteração de um grupo alquil por um grupo alcóxi aumenta o fornecimento de densidade eletrônica ao terceiro ligante, ou seja, leva ao aumento da basicidade. No caso de uma alteração de um grupo OH por um grupo alcóxi tem-se um aumento do efeito receptor de densidade do terceiro ligante, caracterizando o aumento da acidez [17].

Figura 7: Efeitos indutivos dos substituintes ligados ao silício

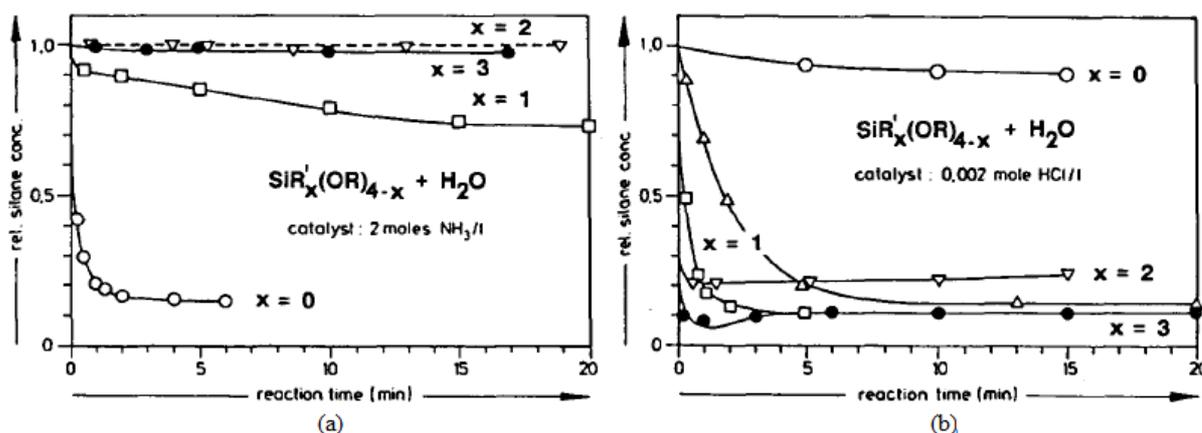


Fonte: Brinker [17]

A Figura 8 mostra as reações de alguns alcoxissilanos catalisados por ácido e por base. Utilizando catalisador ácido como o HCl (Figura 8b), as velocidades de hidrólise são mais elevadas com o aumento de grupos alquil substituídos. Entretanto, com catalisador básico como a amônia (Figura 8a), uma ordem invertida para as velocidades foi encontrada. A Figura 8 também mostra uma maior velocidade maior para o substituinte etóxi (OC_2H_5) que para o metóxi (OCH_3) [17,18].

O mecanismo da hidrólise está sujeito aos efeitos indutivos como foi mostrado no experimento realizado por Schmidt [18] no qual há um aumento ou diminuição da velocidade da hidrólise com o aumento de grupos alquil sob condições ácidas e básicas [17].

Figura 8: Experimentos usando diversos alcoxissilanos para estudar o efeito dos substituintes e com catalisador (a) básico (b) ácido em etanol como solvente. ●, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$; Δ, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; □, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; ○, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; ▽, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$



Fonte: Schmidt, Scholze e Kaiser [18]

É conhecido que o aumento da estabilidade do estado de transição irá aumentar a velocidade da reação, assim os efeitos indutivos dão indício que existe um estado de transição ou intermediário positivamente e negativamente carregado sob meio ácido e básico respectivamente. Este fato leva as seguintes hipóteses: em meio ácido a velocidade de hidrólise diminui com cada etapa subsequente e em meio básico, o aumento do efeito indutivo receptor do grupo OH e do OSi em comparação ao do grupo alcóxido pode estabelecer uma condição na qual cada passo de hidrólise subsequente ocorra mais rápido [17].

3.2.1.2.3 Efeitos do solvente

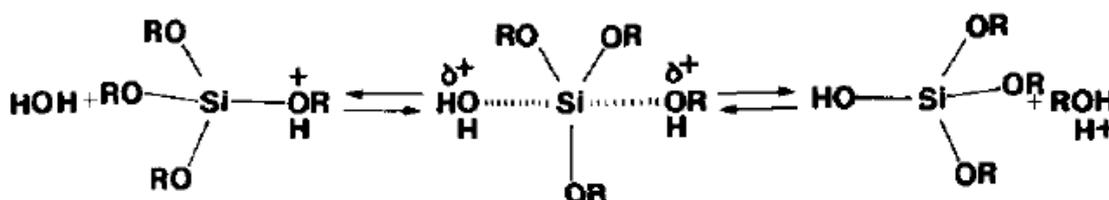
Existem duas importantes características dos solventes a serem destacadas nesse contexto: polaridade, a qual determina a habilidade de solvatar espécies polares e não polares, e a disponibilidade por prótons instáveis. Esta segunda característica determina se cátions e ânions são solvatados mais fortemente, e se o solvente pode ou não participar de reações tais como as reações inversas mostradas na Figura 5 [17].

A hidrólise é catalisada por ambos os íons hidrônio (H_3O^+) como também pelo íon hidróxido (OH^-), as moléculas do solvente que podem fazer ligação de hidrogênio com esses dois íons reduz a atividade catalítica. Desde modo, solventes apróticos cujas moléculas não fazem ligação de hidrogênio com o íon hidróxido tem efeito de tornar esse íon mais nucleofílico. Enquanto que os solventes próticos tornam o íon hidrônio mais eletrofílico [17].

3.2.1.2.4 Mecanismo

Acredita-se que o processo de hidrólise ocorre por meio de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$). Os íons $\text{Si}(\text{OR})_3^+$ foram sugeridos como possíveis intermediários. Em meio ácido, o grupo alcóxido é protonado em uma primeira etapa rápida. O átomo de oxigênio no qual captura o próton exibe uma carga positiva, assim mais densidade eletrônica é retirada do átomo de silício tornando-o ainda mais eletrofílico e mais susceptível ao ataque pela molécula de água. O ataque ocorre “por trás” do grupo protonado e a molécula de água adquire carga parcial positiva. O álcool protonado tem sua carga parcial positiva reduzida o tornando um bom grupo abandonador. O estado de transição é desfeito com a saída da molécula de álcool acompanhado por uma inversão da estrutura tetraédrica (Figura 9) [17,18].

Figura 9: Mecanismo proposto para a hidrólise

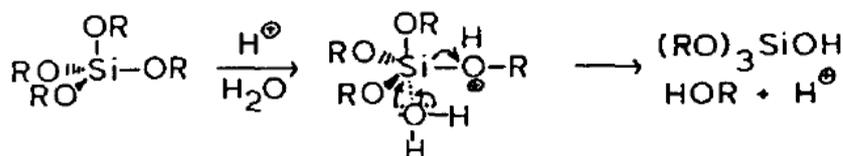


Fonte: Brinker [17]

A velocidade da hidrólise aumenta com substituintes no qual reduzem o impedimento estérico ao redor do átomo de silício para ser possível a aproximação da molécula da água e o ataque nucleofílico. Substituintes que exercem efeitos indutivos que aumentam a densidade eletrônica no silício, tais como os grupos alquil, ajudam a estabilizar a carga positiva desenvolvida e assim aumentam a velocidade da reação. Porém isso ocorre em uma menor extensão porque o silício adquire uma pequena carga no estado de transição [17].

Outro mecanismo foi proposto: consiste também no ataque nucleofílico da molécula da água sem inversão da estrutura tetraédrica. Um possível mecanismo catalisador por ácido para essa proposta é mostrado na Figura 10 [17,19,20].

Figura 10: Mecanismo proposto com retenção da configuração



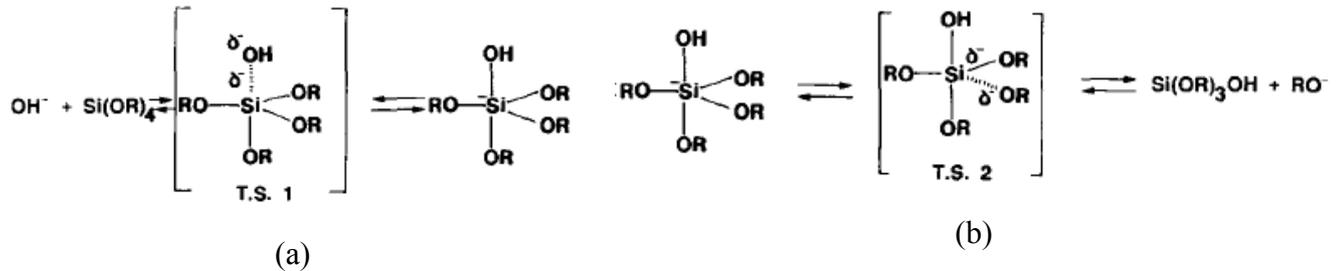
Fonte: Brinker [17]

Este mecanismo está sujeito aos efeitos estéricos e indutivos. Quando comparado ao mecanismo via S_N2 , os substituintes que exercem efeito indutivo que elevam a densidade eletrônica do silício exercem um efeito maior pelo fato do átomo de silício adquirir mais carga no estado de transição [17].

Em meio básico, a molécula de água dissocia para produzir ânions hidróxido que são nucleófilos em uma primeira etapa rápida. O ânion hidróxido ataca o átomo de silício através de um mecanismo S_N2 no qual o ânion hidróxido substitui o grupo alcóxido, sendo liberado o ânion RO^- . Foi proposto também um mecanismo envolvendo um intermediário estável penta coordenado (Figura 11a). Este intermediário decai para um segundo estado de transição (Figura 11b) no qual qualquer um dos ligantes ao redor pode adquirir uma carga parcial negativa, já que são todos átomos de oxigênio ligados ao átomo de silício. A hidrólise pode ser auxiliada pela ocorrência de uma ligação de hidrogênio entre o ânion RO^- e as moléculas do solvente. Como o silício adquire carga parcial negativa, esse mecanismo é bastante susceptível aos efeitos indutivos e estéricos. Ligantes que exercem efeito indutivo receptor ajudam a estabilizar a carga parcial negativa no silício e eleva a velocidade da hidrólise, já no caso de ligantes que exercem efeito indutivo de aumento da densidade eletrônica ocorre uma redução da velocidade, pois esses ligantes elevam ainda mais a densidade do silício que já

está com carga parcial negativa. Como não acontece inversão da configuração, a velocidade da hidrólise aumenta com a extensão da hidrólise e da condensação [17].

Figura 11: Mecanismo proposto para a hidrólise básica (a) primeiro estado de transição (b) segundo estado de transição



Fonte: Brinker [17]

3.2.1.3 Condensação

Segundo as reações mostradas na Figura 5, a polimerização ocorre quando os compostos contendo grupo silanóis reagem entre si ou com outra molécula de organossilano para formar, respectivamente, álcool e água além da formação do composto siloxano, o qual contém ligações Si-O-Si.

3.2.1.3.1 Efeitos de catalisadores

Ainda que a condensação de silanóis pode ocorrer sem envolver catalisador, é necessário seu uso especialmente quando os reagentes são organossilanos. Inúmeros catalisadores são aplicados, geralmente, compostos que possuem características ácidas ou básicas, mas compostos neutros também. Sais e alcóxidos de metais de transição podem agir como catalisadores. Em sistemas sol-gel, ácidos minerais, amônia e íons fluoreto (F⁻) são empregados [17].

O entendimento dos efeitos dos catalisadores é usualmente complicado, pois a acidez do grupo silanol aumenta com a extensão da polimerização e o efeito das reações inversas, as quais se tornam cada vez mais importantes com a elevação da concentração de base e água no meio [17].

3.2.1.3.2 Efeitos estéricos e indutivos

Segundo a literatura, a velocidade da reação de condensação de compostos triorganosilanóis diminui com o aumento do comprimento da cadeia, do número de ramificações e do número de grupos aromáticos, caso estejam presentes na cadeia carbônica. Semelhantemente, nos alcóxidos tetrafuncionais é esperado que os substituintes que aumentam o impedimento estérico retardem a condensação. A velocidade aumenta com o aumento do número de grupos silanol (Si-OH) [17].

Nos organossilanos, os substituintes orgânicos podem exercer alguma influência na acidez dos grupos silanóis envolvidos na condensação. Substituintes que fornecem densidade eletrônica ao átomo de silício, como o grupo alquila, reduzem a acidez [17].

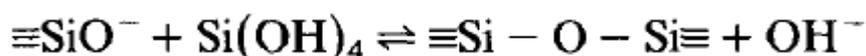
3.2.1.3.3 Efeitos do solvente

Dependendo do pH, ambas as formas, protonada e desprotonada, do silanol estão envolvidas no mecanismo da condensação. Isso pois solventes próticos podem realizar ligação de hidrogênio com silanóis desprotonados (nucleófilo) e solventes apróticos podem realizar ligação de hidrogênio com silanóis protonados (eletrófilo). Os solventes próticos retardam a condensação catalisada por base e aceleram a catalisada por ácido, no caso dos solventes apróticos, ocorre o efeito reverso [17].

3.2.1.3.4 Mecanismo

O mecanismo mais largamente aceito envolve o ataque de um silanol desprotonado agindo como um nucleófilo em uma espécie neutra com grupos silanol ou alcóxido (Figura 12). Esta reação ocorre acima do ponto isoelétrico da sílica (medido a 25°C) onde os grupos silanol presentes na superfície podem estar desprotonados dependendo da sua acidez. A acidez do grupo silanol depende dos substituintes ligados ao átomo de silício. Quando grupos tais como o OR e OH são substituídos por OSi, a densidade eletrônica do átomo de silício é reduzida elevando assim a acidez dos prótons remanescentes [17,21].

Figura 12: Mecanismo proposto para a reação de condensação

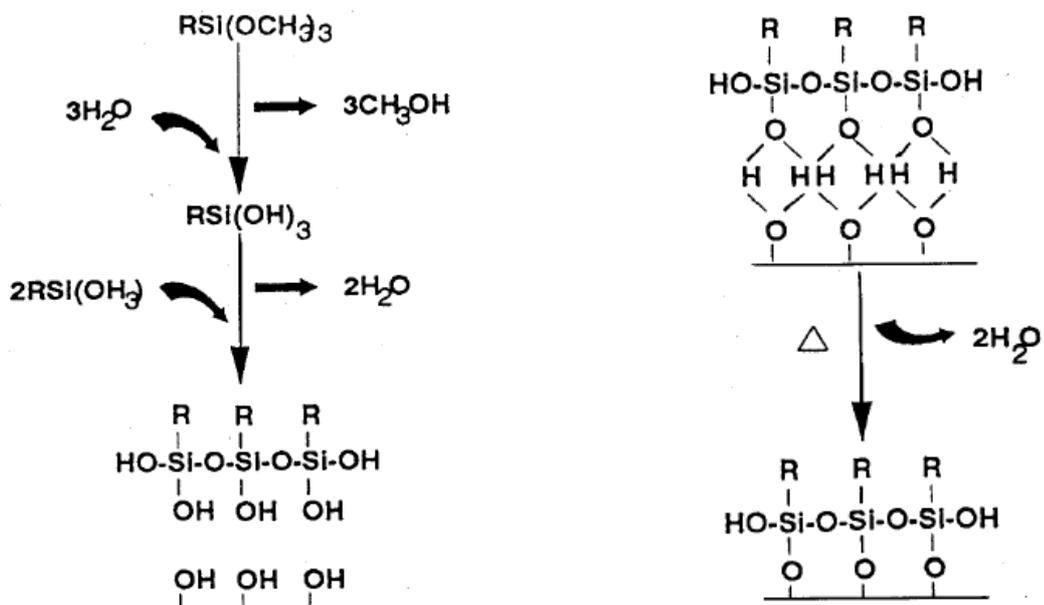


Fonte: Brinker [17]

3.2.2 Tratamento de superfícies

Organossilanos são hidrolisados a priori para o tratamento de superfícies. Seguindo a hidrólise, o grupo silanol reativo é formado no qual pode reagir com outros grupos silanóis (reação de condensação) para formar ligações em cadeia Si-O-Si (Figura 13). Água suficiente para a realização da hidrólise deve estar disponível da umidade da atmosfera ou na superfície do substrato. Em alguns casos, pode ser necessário adicionar água para aumentar o grau de hidrólise. Neste caso usa-se dessa condição para realizar uma das funcionalizações da superfície, por exemplo, de vidros. O método mais direto de silanização é utilizando soluções alcoólicas, visto que os organossilanos são solúveis em álcool. Os alcoóis mais empregados são metanol, etanol e isopropanol. Quando mergulhado um objeto, tal como uma peça de vidro, permite-se que a imersão ocorra por um a dois minutos para que seja possível a migração das moléculas do organossilano chegar à superfície. Após o objeto secar, o excesso de material pode ser gentilmente retirado ou brevemente enxaguado com álcool [14].

Figura 13: Reações de um organossilano em uma superfície



Fonte: Witucki [14]

3.3 Vidro

3.3.1 Definição

É uma substância inorgânica, não-cristalina e fisicamente homogênea, obtida por resfriamento de uma massa em fusão, que endurece pelo aumento contínuo de viscosidade. Formado majoritariamente por sílica (SiO_2), além dos compostos: óxido de cálcio (CaO), óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de magnésio (MgO), alumina (Al_2O_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Na indústria, o conceito de vidro é limitado aos produtos decorrentes da fusão de óxidos ou de seus derivados e misturas, tendo geralmente a sílica como componente principal [22,25].

Os primeiros estudos sobre o vidro foram feitos por Michael Faraday, em 1830, o qual definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si” [23].

As primeiras definições de vidro eram fundamentadas no conceito de viscosidade de sólidos, pois os vidros eram preparados somente através de fusão e resfriamento. Com base na viscosidade, um sólido é um material rígido, que não escoar quando é submetido a forças moderadas. Portanto, definiu-se vidro como um material inorgânico fundido que alcança a condição rígida, por resfriamento, sem que ocorra cristalização [23].

Em busca da explicação da estrutura do vidro, Lebedev propôs, em 1921, a Hipótese do Cristalino, a qual definia o vidro como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”. Atualmente, essa hipótese não é mais utilizada a fim de explicar a estrutura interna dos vidros, porém foi empregada por diversos anos [23].

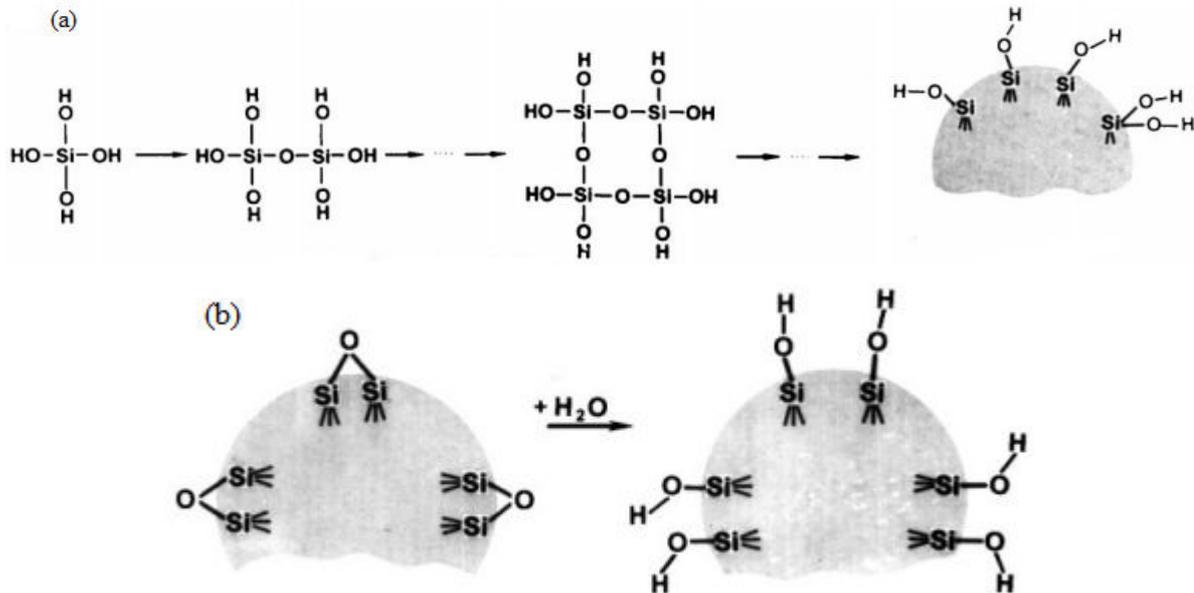
Zachariasen, em 1932, publicou o artigo *The Atomic Arrangement* no qual foi fundamentada a base estrutural, chamada de Hipótese da Rede Aleatória, para a formação dos vidros por fusão e resfriamento. Foi exposto que o arranjo dos átomos era de tal modo que se formava uma rede tridimensional estendida, a qual não apresentava simetria e nem periodicidade. Portanto, com a hipótese de Zachariasen e a definição baseada na viscosidade, foi proposta a definição de que o vidro é um material inorgânico fundido, o qual adquire uma condição rígida sem cristalizar através do resfriamento, e é formado por uma rede tridimensional estendida aleatória, ou seja, não possui simetria e periodicidade [23].

3.3.2 Estudo da superfície

Através do uso da espectroscopia na região do infravermelho foi possível provar, pela primeira vez, a existência de grupos hidroxila na superfície da sílica (vidro poroso). Grupos silanóis são formados na superfície por dois processos principais: durante a síntese da sílica pela reação de condensação (Figura 14a) e reação da água ou soluções aquosas com a superfície da sílica desidratada (Figura 14b) [24].

As propriedades da superfície da sílica amorfa, considerada um óxido adsorvente, dependem em muitos casos da presença de grupos silanóis. Com uma concentração suficiente desses grupos, a superfície se torna hidrofílica, assim os grupos OH agem como centros da adsorção molecular durante a interação com adsorbatos capazes de realizar ligação de hidrogênio. A remoção desses grupos da superfície leva a uma diminuição da capacidade de adsorção e a superfície adquire cada vez mais propriedades hidrofóbicas [24].

Figura 14: Processos para a adição de grupos OH na superfície da sílica amorfa (a) pela condensação (b) pela reação de hidrólise da sílica desidratada



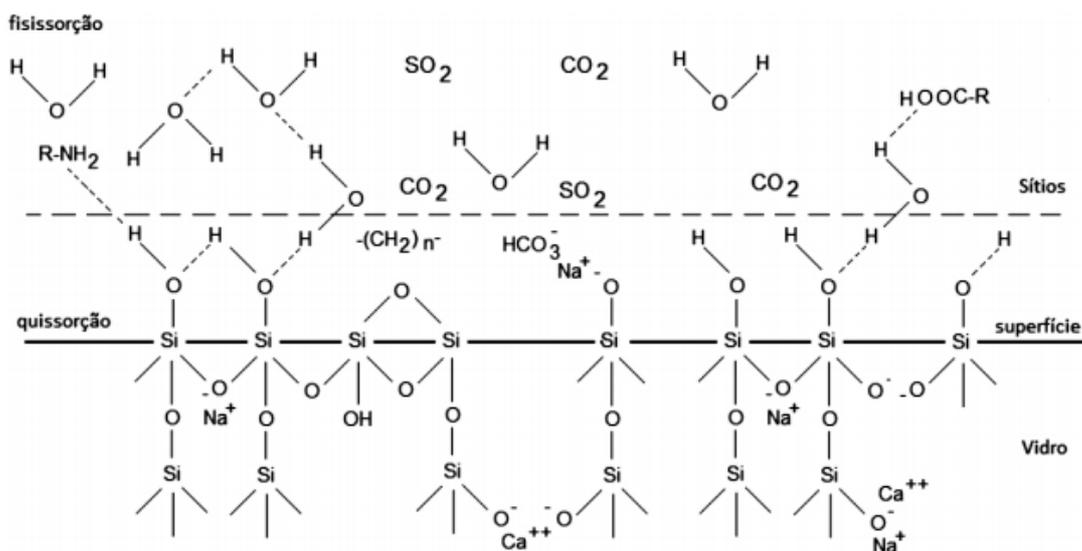
Fonte: Zhuravlev [24]

A superfície do vidro em contato com a atmosfera geralmente possui uma série de pequenas quantidades de impurezas, tais como o gás carbônico (CO_2), o dióxido de enxofre (SO_2), oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2), que estão adsorvidas quimicamente (quimissorção) ou

fisicamente (fisissorção), além de moléculas de água, em maior quantidade, que estão ligadas aos grupos OH da superfície por meio de ligação de hidrogênio [27].

Além dessas impurezas, a superfície do vidro possui defeitos microscópicos: rugosidade, poros, contornos de grão ou de fases que interferem na energia e no potencial de interação da superfície. A maioria dos grupos silanóis reagem facilmente com a água ou com outros reagente cujas moléculas são polares através da formação de ligação de hidrogênio. Tais grupos constituem as principais estruturas que determinam o comportamento químico da superfície, sendo decisivo nos processos de adsorção ou alguma reação. Na Figura 15 tem-se uma representação de uma superfície de um vidro com impurezas [27].

Figura 15: Representação da superfície de um tipo de vidro com impurezas



Fonte: Assis e Paterno [27]

3.4 Vidros funcionalizados

Funcionalização tem como definição o tratamento, químico ou mecânico, que introduz grupos funcionais em uma superfície facilitando subsequentes interações, imobilizações ou ligações com compostos ou materiais de interesse. De modo ideal, as reações só ocorreriam na superfície de uma maneira controlada, não alterando assim a estrutura interna do material [26].

Materiais vítreos, de variadas composições e formas, têm sido frequentemente funcionalizados. O vidro tem sido tratado e usado para diversas aplicações, por exemplo,

como suportes para fixação do DNA, para imobilização de agentes bioativos na confecção de membranas de microfiltração, reatores de catalise química e para a aderência de proteínas, enzimas e anticorpos adequados à confecção de biossensores [26].

O vidro apresenta uma série de atributos que o coloca como adequado ao desenvolvimento de sensores: possui boa resistência à corrosão, mantém a forma e são compatíveis com inúmeros reagentes, incluindo solventes orgânicos [26].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O (3-aminopropil)trimetóxisilano (APTMS), tetraetil-ortossilicato (TEOS) e o hidróxido de potássio foram obtidos da Sigma-Aldrich, EUA. O etanol absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e o óleo de silicone foram obtidos da LabSynth, Brasil. Todos os reagentes anteriormente mencionados foram usados na mesma forma como adquiridos. A água deionizada foi produzida em um sistema Direct-Q[®]3 UV (Millipore).

4.2 Limpeza do substrato de vidro

As amostras de vidro, que inicialmente possuíam forma retangular, foram cortadas em duas partes de modo que as peças resultantes possuíam formato quadrado. Para eliminar qualquer impureza que poderia estar sobre a superfície do vidro e interferir nas análises, foi necessário um procedimento de limpeza.

Foi feita a lavagem das peças usando três béqueres de polipropileno de 50 mL e um de vidro de 30 mL. Usou-se um pipetador de 1-10 mL para preencher cada béquer. No primeiro foi adicionada uma mistura de 20,0 mL de água deionizada e 10,0 mL de detergente comercial, no segundo e no terceiro 30,0 mL de água deionizada. No béquer de vidro foram adicionados 30,0 mL de etanol absoluto.

Um suporte de isopor foi montado de maneira que fosse possível encaixar todos os quatro béqueres. Todo o conjunto foi posto em um ultrassom de marca Cole-Palmer, em frequência de 40 kHz, para o processo de "sonicação". Para o manuseio das amostras foi usada uma pinça cuja ponta havia sido recoberta com teflon de modo a não causar danos na superfície do substrato.

Cada peça de vidro permaneceu por cinco minutos no processo de "sonicação" em cada béquer. Ao final da limpeza no ultrassom, cada peça foi enxaguada com água deionizada a fim de retirar qualquer excesso de álcool. Todos os substratos foram colocados em placas de Petri revestidas com papel sulfite e deixados até secarem.

4.3 Ataque com hidróxido de potássio

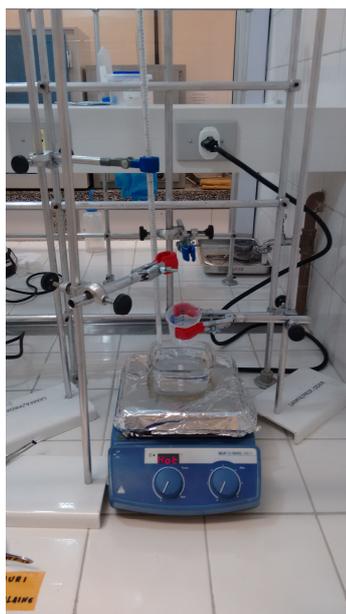
Foi escolhido o composto hidróxido de potássio como a solução alcalina usada no ataque devido ao seu fácil manuseio, baixa toxicidade e disponibilidade para compra.

Inicialmente foi preparada uma solução de KOH 4 mol.L^{-1} . Pesou-se 56,0g de KOH em um béquer de polipropileno de 250 mL. Adicionou-se água deionizada até a marcação de 100 mL, passou-se um filme transparente sobre a abertura do béquer e levou-o ao ultrassom a fim de dissolver todo sólido. Após a completa dissolução, transferiu-se o volume para um balão volumétrico de polipropileno de 250 mL completando até a marcação.

A solução de 1 mol.L^{-1} foi preparada através da diluição de 10,0 mL da solução 4 mol.L^{-1} com 30,0 mL de água deionizada. Para cada substrato atacado foi feita 40,0 mL dessa solução de 1 mol.L^{-1} .

O seguinte sistema foi montado para a realização do ataque: um recipiente de vidro contendo óleo de silicone e um agitador magnético sobre uma chapa aquecedora da marca IKA, modelo C-MAG HS 7. Arranjaram-se três suportes universais cada um com uma garra em torno da chapa: um na parte de trás com uma pinça recoberta com teflon segurando a amostra, outro na esquerda com um termômetro e o terceiro na direita com o béquer contendo a solução de KOH e um agitador magnético (Figura 16).

Figura 16: Arranjo experimental para o ataque com KOH



Fonte: Produzida pelo autor

Mergulhou-se o béquer no óleo de silicone até que o volume de 40mL ficasse submerso. Ajustou-se a temperatura da chapa para 100°C inicialmente sob agitação 2. Foi pretendido que o ataque ocorresse em uma temperatura de 60°C lida no termômetro, então foi necessário ajustar na chapa para que a temperatura do sistema se permanecesse 60°C. Após a temperatura ficasse estabilizada mergulhou-se a amostra completamente na solução de KOH por vinte minutos. Após o ataque, cada peça foi lavada com bastante água deionizada e deixada para secar em placas de Petri revestidas com papel sulfite.

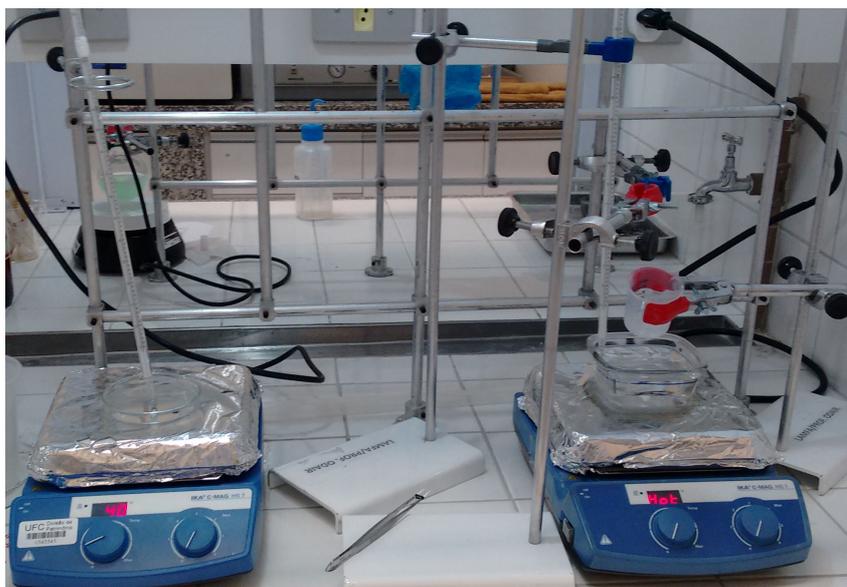
4.4 Silanização

O mesmo arranjo experimental montado para o ataque da base foi usado para a funcionalização do vidro (Figura 17). Sete condições diferentes foram determinadas para estudar a silanização:

- 500 µL de APTMS em 50,0 mL de etanol absoluto por 30 minutos. (A5-30)
- 500 µL de APTMS em 50,0 mL de etanol absoluto por 60 minutos. (A5-60)
- 500 µL de APTMS em uma mistura de 47,5 mL de etanol absoluto e 2,5 mL de água deionizada por 15 minutos. (A475-15)
- 500 µL de APTMS em uma mistura de 47,5 mL de etanol absoluto e 2,5 mL de água deionizada por 30 min. (A475-30)
- 500 µL de APTMS em uma mistura de 47,5 mL de etanol absoluto e 2,5 mL de água deionizada por 60 minutos. (A475-60)
- 500 µL de APTMS e 500 µL de TEOS em 50,0 mL de etanol absoluto por 30 minutos. (AT5-30)
- 500 µL de APTMS e 500 µL de TEOS em 50,0 mL de etanol absoluto por 60 minutos (AT5-60)

Esse experimento foi feito com controle de temperatura, semelhante ao ataque da base. Inicialmente foi ajustada a temperatura de 100°C no visor da chapa aquecedora. Foi necessário alterar esse valor de modo a manter constante a temperatura lida no termômetro de 50°C. A amostra foi mergulhada de modo que ficou totalmente submersa e para cada condição escolhida foram feitos testes em triplicata.

Figura 17: Arranjo experimental para a silanização



Fonte: Produzida pelo autor

Com o término da silanização, cada amostra foi colocada em uma placa de Petri que estava sobre outra chapa aquecedora, idêntica a primeira, e com outro termômetro que estava preso a uma garra. Ajustou-se novamente no início a temperatura de 100°C e alterou-se esse valor até manter a temperatura estável lida no termômetro de 100°C. As amostras foram deixadas por duas horas para secar e posteriormente foram armazenadas em placas de Petri revestidas com papel sulfite.

4.5 Métodos de caracterização

4.5.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

As medidas foram obtidas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Molecular (LEVM) da Universidade Federal do Ceará. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000- 400 cm^{-1} . Todas as medidas foram realizadas no modo de refletância atenuada (ATR) com resolução de 4 cm^{-1} sob vácuo.

4.5.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDS)

Esse teste de caracterização foi realizado na Central Análisa da Universidade Federal do Ceará com a finalidade de confirmar a presença dos filmes de organossilanos nos substratos de vidro. Foi feito a partir do mapeamento elementar, utilizando um detector de Oxford X-Max acoplado ao Microscópio eletrônico de varredura Quanta-FEG 450, sob voltagem de 2 kV em baixo vácuo.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os testes foram feitos na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará usando o equipamento Quanta-FEG 450 e detector LFD (Large Field Detector), porque as medidas foram feitas em baixo vácuo visto que tanto o vidro como o filme de organossilanos não são condutores de eletricidade. As imagens foram obtidas sob tensão de aceleração de 2 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier

Em cada uma das sete condições determinadas para a realização deste estudo, foram feitos ensaios em triplicada e todos os espectros obtidos foram plotados juntos para cada condição, e também foi plotado o espectro do vidro atacado não funcionalizado de modo que sirva para confirmar que houve a deposição do organossilano.

Nesse experimento foi usada a técnica de Reflectância Total para aquisição do espectro vibracional. Com isso foi possível analisar as peças de vidro diretamente sem passar por etapas de preparo da amostra para obter o espectro. Essa técnica utiliza um cristal de diamante com índice de refração superior ao da amostra, e possui baixa absorção no infravermelho, não interferindo assim nos espectros gerados. [27,28].

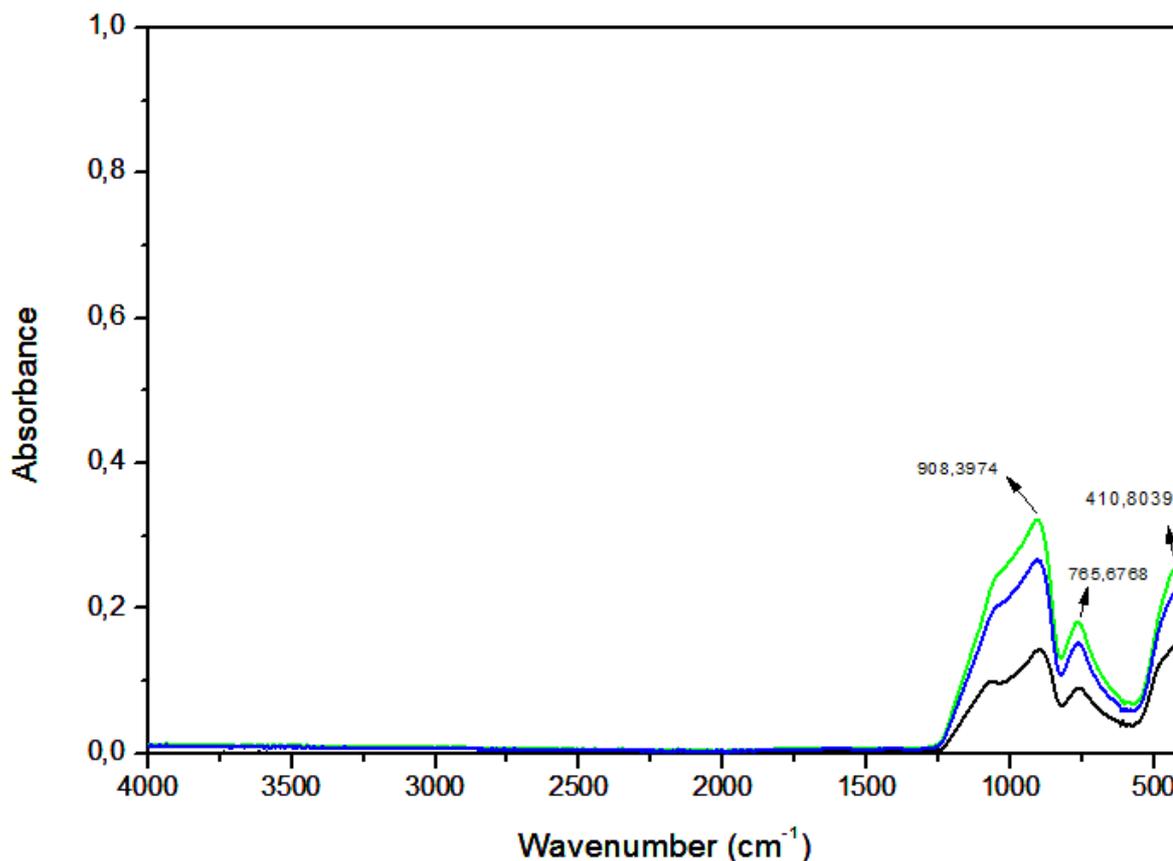
A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se na observação de que as ligações apresentam frequências vibracionais específicas, com níveis de energia bem definidos. Para que certo modo vibracional seja ativo no infravermelho é preciso que exista variação no momento dipolar da molécula. [27].

Neste trabalho, todas as atribuições de bandas fundamentam-se em obras da área de espectroscopia. No Gráfico 1 são apresentados os espectros referentes ao vidro atacado por KOH não silanizado (em triplicata). Na região $400\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ encontram-se bandas com intensidade elevada

Em torno de 410 cm^{-1} pode ser atribuído o movimento de tesoura da ponte entre os tetraedros Si-O-Si da sílica do vidro [29,30]. Em torno de 765 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento da ponte entre os tetraedros Si-O-Si da sílica [30]. Em 908 cm^{-1} o estiramento da ligação silanol Si-OH da sílica [30]. Essa região aparece em todos os espectros estudados porque são características do vidro, de modo que essas bandas não podem identificar se ocorreu a silanização.

É de se esperar que os espectros dos vidros funcionalizados apresentem diferenças quando comparado a esse do vidro não funcionalizado. Porém essas diferenças irão aparecer como bandas de baixa intensidade, que vão corresponder aos modos vibracionais dos compostos orgânicos presentes na superfície.

Gráfico 1: Espectro de infravermelho do vidro atacado e não silanizado.



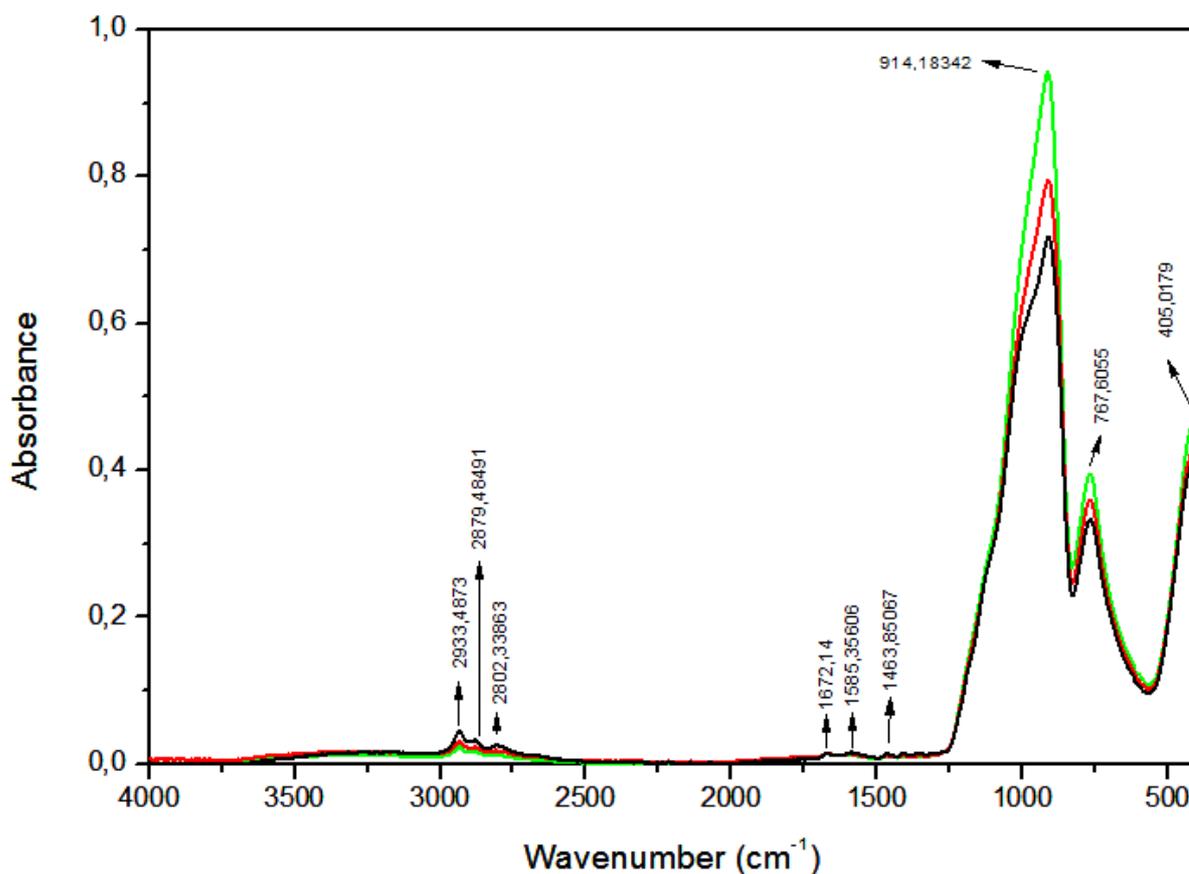
Fonte: Produzida pelo autor

No Gráfico 2 é mostrado os espectros obtidos para o APTMS em 50,0 mL de etanol e com $t = 30$ min (em triplicata). Como era esperado, as bandas na região de $400-1350\text{ cm}^{-1}$ aparecem igualmente nesse espectro com diferença apenas na intensidade, porém os valores dos números de onda correspondentes são praticamente idênticos. O que diferencia esse espectro do presente o Gráfico 1 são as bandas presentes na região de $1350-3000\text{ cm}^{-1}$. Como dito previamente, essas bandas são de compostos orgânicos ligados na superfície do vidro.

Em 1463 cm^{-1} , pode ser atribuído ao movimento de deformação angular assimétrica do grupo CH_3 . De fato, o organossilano usado, o APTMS, possui três grupos metil ligados cada um a um átomo de oxigênio, mostrando que essa vibração é coerente com a estrutura do composto que se tem como objetivo ter na superfície [33].

Em 1585 cm^{-1} e 1672 cm^{-1} , pode ser atribuído à deformação angular do grupo NH_2 (amina primária), e na literatura encontra-se o aparecimento de duas bandas. Novamente, existe um grupo amina ligado à cadeia carbônica no APTMS, e essa função orgânica é classificada como amina primária [32,33].

Gráfico 2: Espectro de infravermelho do vidro tratado com APTMS em etanol absoluto e $t = 30$ min.

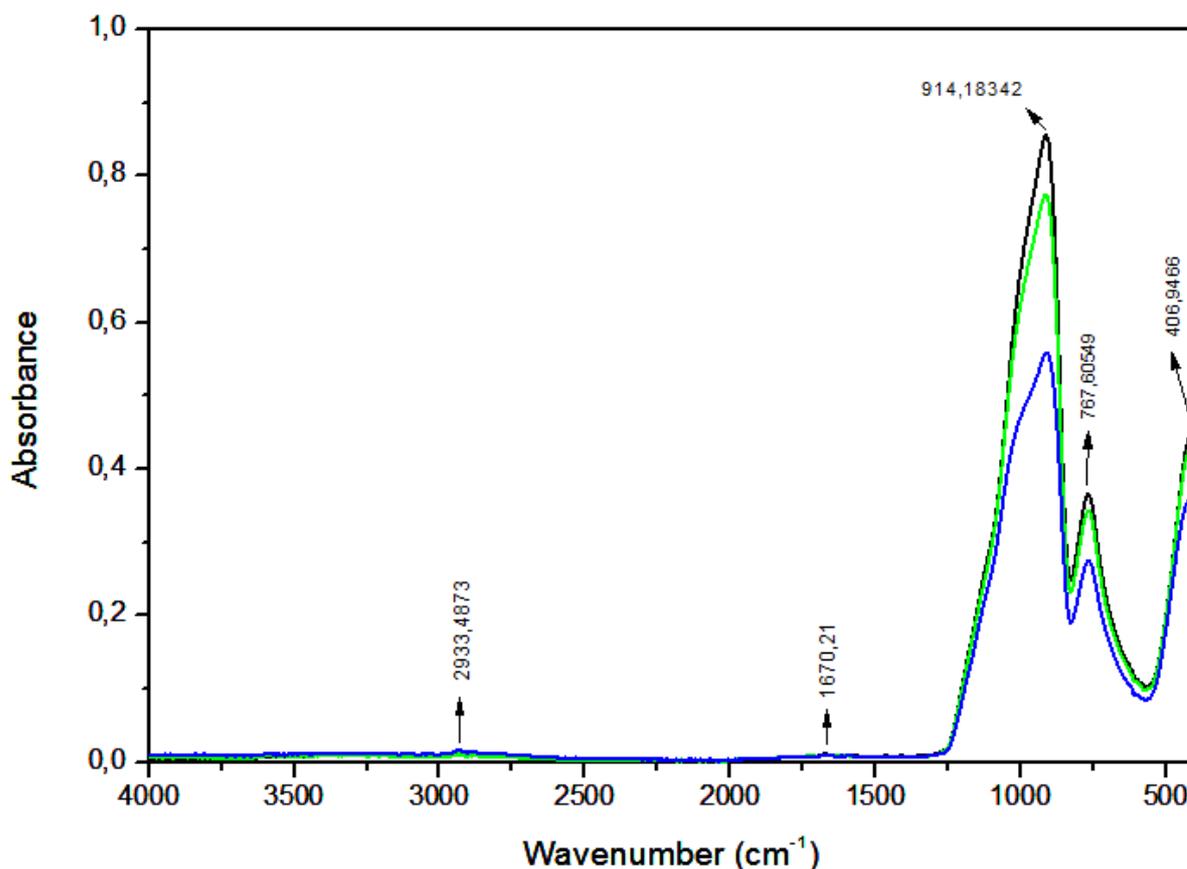


Fonte: Produzida pelo autor

As frequências 2802 cm^{-1} , 2879 cm^{-1} e 2933 cm^{-1} correspondem ao movimento de estiramento dos grupos CH_3 e CH_2 . Na estrutura do APTMS, o grupo metil e os CH_2 estão na cadeira carbônica de três átomos de carbono cujo grupo amino está ligado. É reportado na literatura o aparecimento de até três bandas para essa vibração. Como visto no espectro do Gráfico 2 se tem três bandas [33].

Pela análise do espectro é possível verificar a existência de bandas atípicas quando visto o espectro do vidro puro, assim se tem um indício que esse composto orgânico está presente sobre o vidro.

No Gráfico 3 é visto o espectro do vidro tratado com APTMS em 50,0 mL de etanol absoluto e $t = 60$ min. Esse espectro mostrou menor quantidade de bandas que o da Gráfico 2, porém a presença das duas bandas características: em 1670 cm^{-1} e em 2933 cm^{-1} . Para essa condição, o APTMS permaneceu reagindo com o vidro por mais tempo, o que aumenta a probabilidade de reações de condensação entre os organossilanos na solução alcoólica [33].

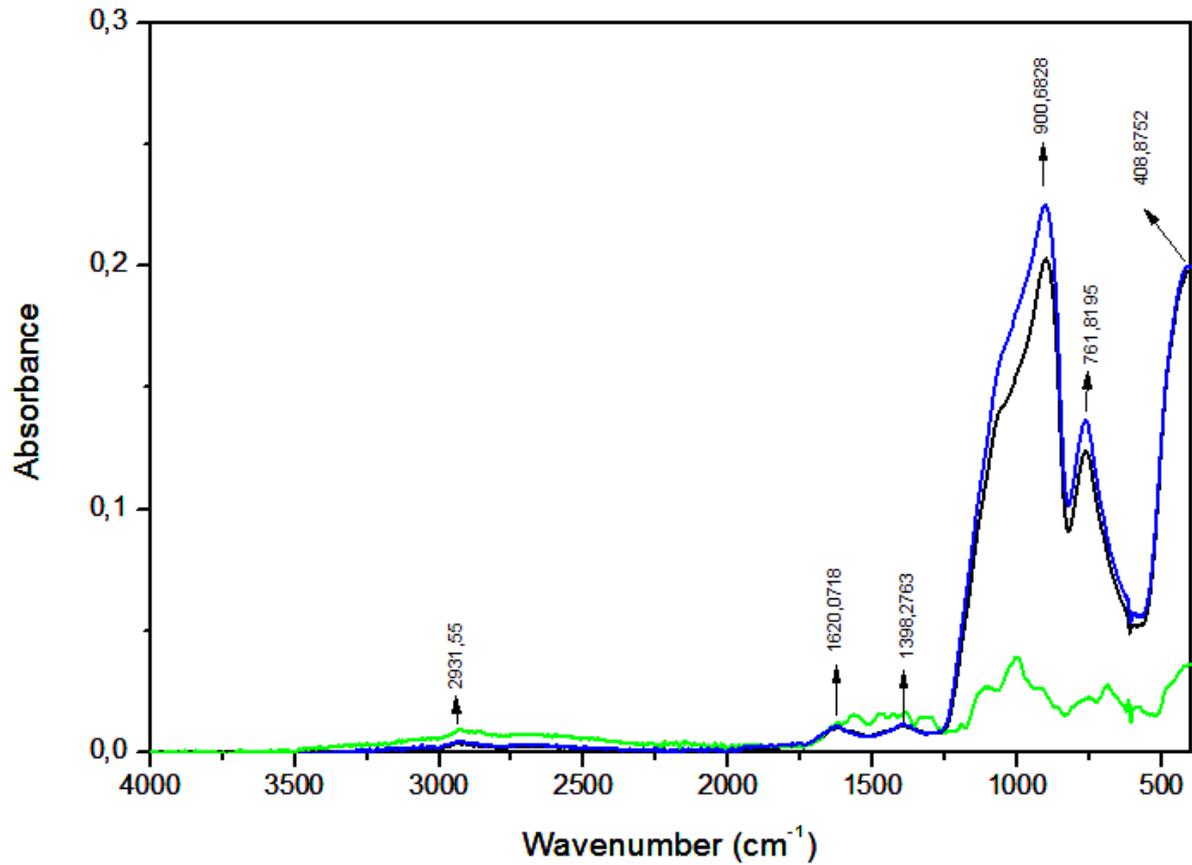
Gráfico 3: Espectro do vidro tratado com ATPMS em 50,0 mL de etanol absoluto e $t = 60$ min

Fonte: Produzida pelo autor.

No Gráfico 4 está mostrado o espectro obtido com o APTMS em uma mistura de 47,5 mL de etanol absoluto e 2,5 mL de água deionizada e $t = 15$ min. A condição de 15 minutos foi a de menor tempo que foi feita entre os tempos escolhidos, e nota-se no espectro que as intensidades das bandas quando comparadas aos demais espectros está menor, nesse caso além das possibilidades de reações entre as moléculas de APTMS, existe no meio a molécula de água que participa das reações catalisando-as, de modo que uma menor quantidade de moléculas pode ter se ligado ao vidro.

Contudo, ainda aparecem bandas correspondentes aos compostos orgânicos de modo que é possível as suas identificações. Em 1398 cm^{-1} é o movimento de *bend* dos grupos CH_3 e CH_2 e a deformação angular do grupo metila CH_3 . Em 1620 cm^{-1} se tem a deformação angular do grupo amino e em 2931 cm^{-1} o estiramento dos grupos CH_3 e CH_2 . Assim mesmo com a quantidade de filme depositado sendo menor ainda existe APTMS ligado ao vidro como é vista pela atribuição das bandas [33].

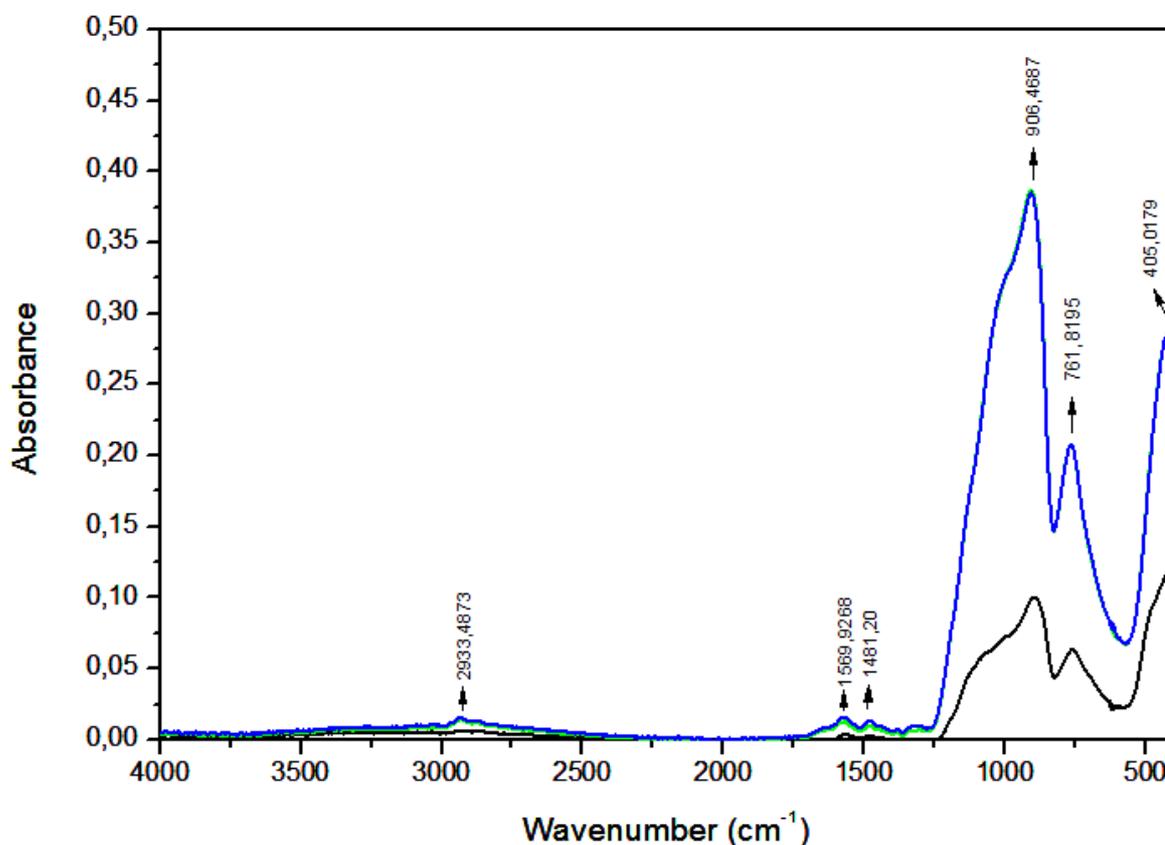
Gráfico 4: Espectro do vidro tratado com ATPSM em 47,5 mL de EtOH + 2,5 mL de H₂O e t = 15 min



Fonte: Produzido pelo autor

No Gráfico 5 é visto o espectro do vidro tratado com ATPMS em uma mistura de 47,5 mL de etanol absoluto e 2,5 mL de água e t = 30 min. Esse espectro possui duas bandas semelhantes ao do Gráfico 4: em 1569 cm⁻¹ correspondendo a deformação angular do grupo amino e em 2933 cm⁻¹ correspondendo ao movimento de estiramento dos grupos metila e metileno. A banda que apareceu nessa nova condição corresponde à deformação angular do grupo metil [33].

Gráfico 5: Espectro do vidro tratado com APTMS em 47,5 mL de EtOH + 2,5 mL de H₂O e t = 30 min

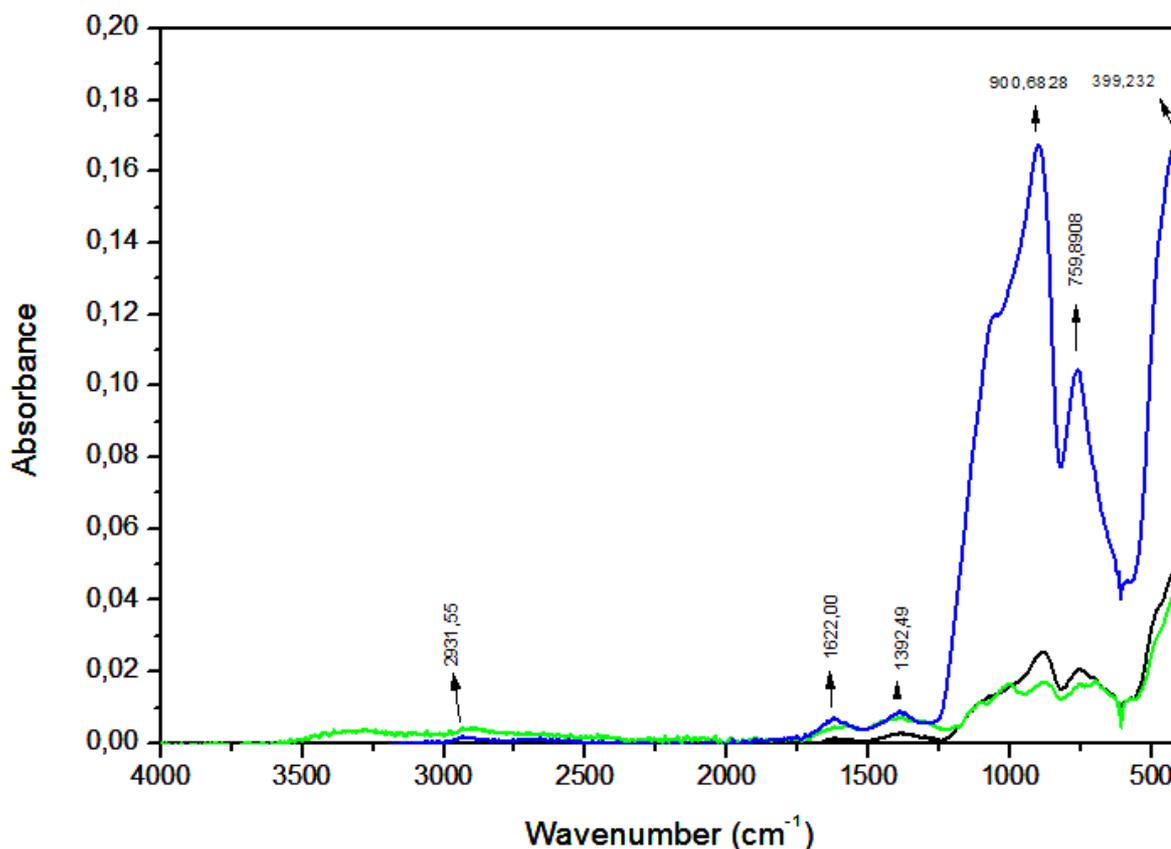


Fonte: Produzido pelo autor

No Gráfico 6 é visto o espectro para a condição do APTMS em uma mistura de 47,5 mL de etanol absoluto e 2,5 mL de água deionizada e t = 60 min. Vendo os Gráficos 4 e 5, é percebido um aumento na intensidade das bandas o que pode mostrar um aumento do filme sobre o vidro, mas aumentando o tempo para 60 minutos houve uma queda na intensidade, o que pode mostrar que de fato ocorrem reações entre as moléculas de APTMS como visto na revisão bibliográfica e assim nem todo composto estará disponível para se ligar ao vidro.

Além das bandas características da sílica que estão presentes em todos os espectros, é possível atribuir os movimentos vibracionais das três bandas que aparecem. Em 1392 cm⁻¹ é possível ver o movimento de deformação angular dos grupos metil e metileno. Em 1622 cm⁻¹ a deformação angular do grupo amino e em 2931 cm⁻¹ a banda correspondente ao estiramento do grupo metil [33].

Gráfico 6: Espectro do vidro tratado com APTMS em 47,5 mL de EtOH + 2,5 mL de H₂O e t = 60 min



Fonte: Produzido pelo autor

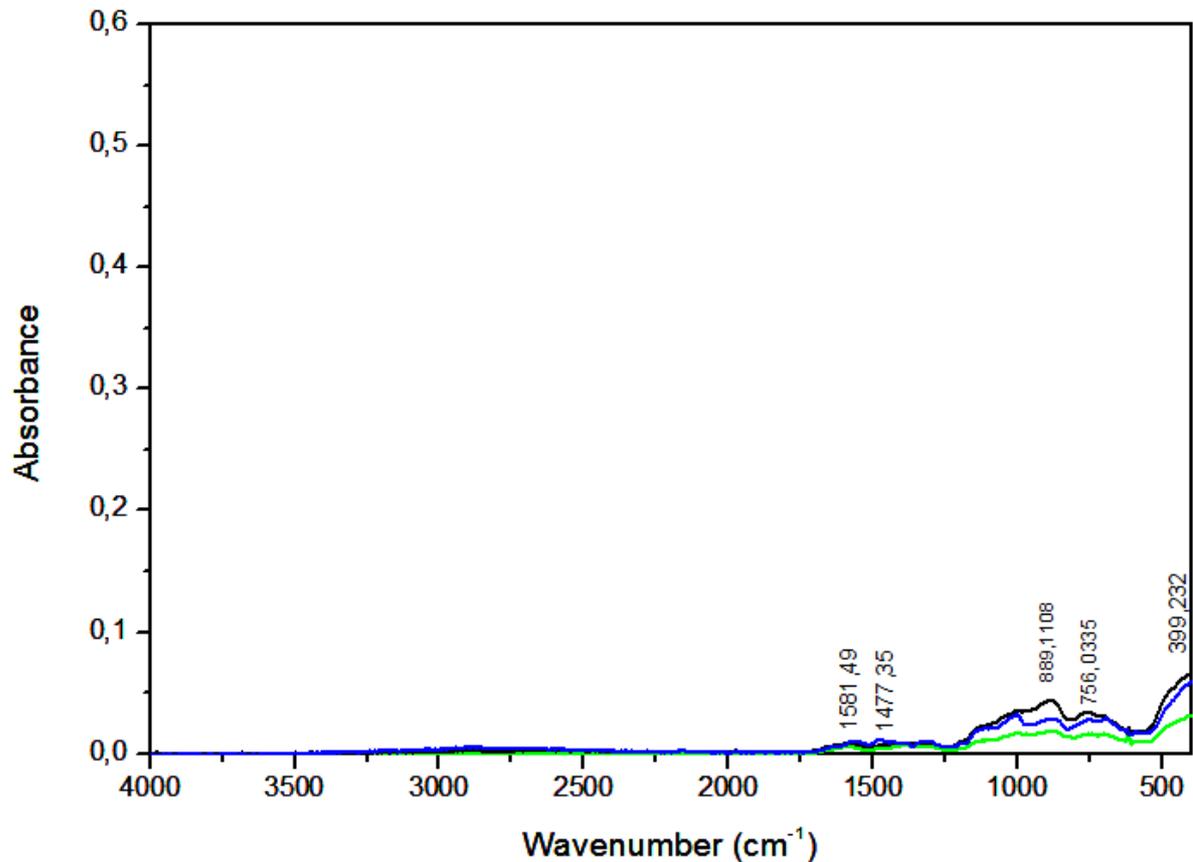
No Gráfico 7 é visto o espectro para o APTMS juntamente com o TEOS em etanol absoluto e t = 30 min. Nessa condição existe não somente a possibilidade de reação entre as moléculas do APTMS como também a reação com as moléculas do TEOS existe uma competição entre as reações paralelas que o APTMS pode sobre e a reação de interesse de funcionalização. Entretanto, é possível a visualização de bandas características de compostos orgânicos.

Em 1477 cm⁻¹ se tem a atribuição para o movimento de deformação assimétrica do grupo CH₃ e em 1581 cm⁻¹ a banda correspondente à deformação do grupo NH₂. Como dito previamente, a presença a banda de interesse em se ver no espectro é essa da deformação do NH₂ porque é um grupo característico do composto de interesse [33].

No Gráfico 8 é observado o espectro para o APTMS com TEOS em etanol absoluto e t = 60 min. Para essa condição é percebido as seguintes bandas: em 1483 cm⁻¹ a deformação do

grupo metil, em 1569 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} bandas correspondente a deformação do grupo amino e em 2933 cm^{-1} o estiramento dos grupos metil e metileno [33].

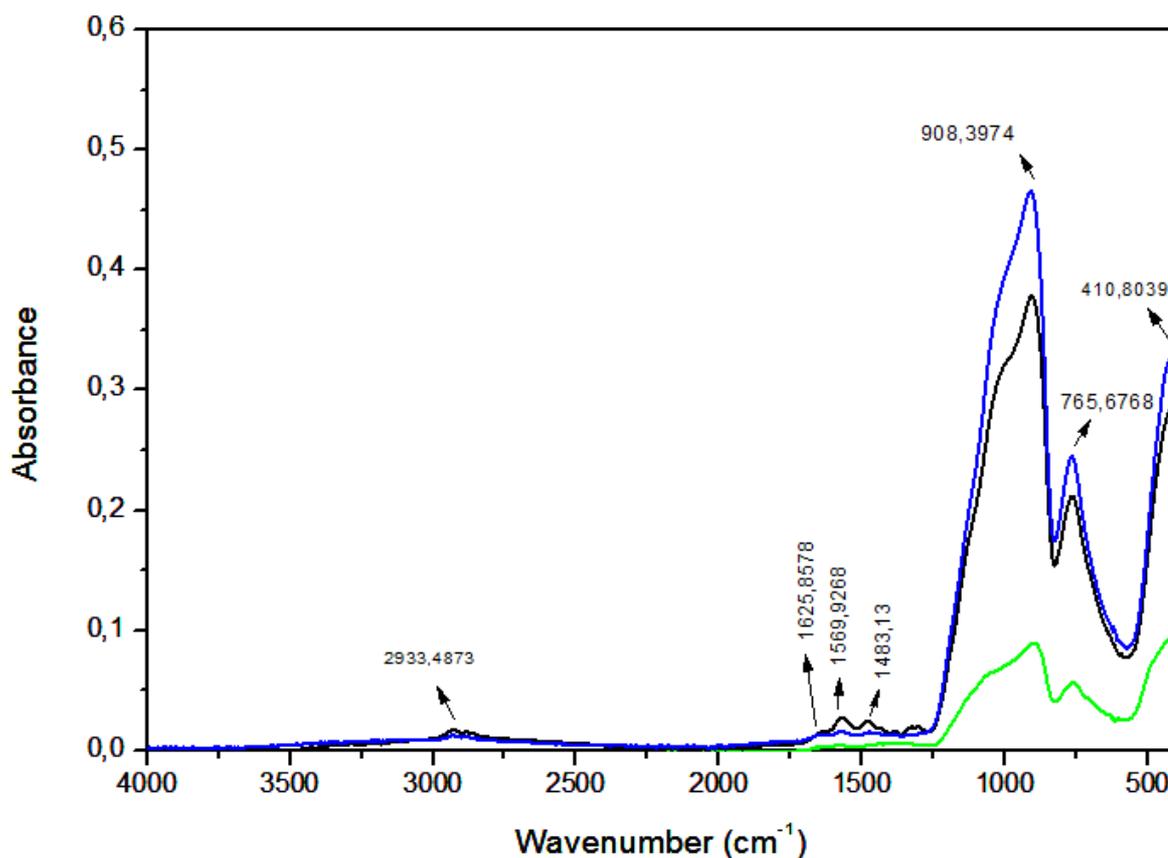
Gráfico 7: Espectro do vidro tratado com APTMS + TEOS em 50,0 mL de EtOH absoluto e $t = 30\text{ min}$



Fonte: Produzido pelo autor

Ao analisar todos os oito espectros obtidos é visto além das bandas presente em todos na faixa de $400\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ a banda referente ao modo vibracional do grupo amino, não aparecendo apenas no Gráfico 1, já que o vidro não foi funcionalizado. Esse modo está presente nos espectros das sete condições. Em alguns, as bandas não aparecem tão bem resolvidas como em outros, porém a presença dessa banda reforça a silanização.

Gráfico 8: Espectro do vidro tratado com APTMS + TEOS em 50,0 mL de EtOH absoluto e t = 60 min



Fonte: Produzida pelo autor

5.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X

Para obter a confirmação dos resultados obtidos na espectroscopia no infravermelho foi realizado o teste usando a técnica de Microscopia Eletrônica e Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva por raios-X (EDS). Primeiramente serão mostrados os espectros obtidos, e posteriormente as imagens obtidas no microscópio.

Nessa técnica os elétrons são emitidos pelo microscópio e ejetam elétrons da camada interna dos átomos da amostra. Esse processo resulta em uma vacância que é ocupada por um elétron que pertence a um nível energético maior, isto é, usando o modelo atômico de Bohr, de uma camada mais externa. Essa queda para um nível de energia mais interno faz com que energia seja liberada na forma de radiação eletromagnética. A energia dessa radiação emitida é igual à diferença entre as energias dos níveis eletrônicos envolvidos na transição e como a diferença é grande para elétrons internos, a radiação aparece como raios-X. A conversão desses raios-X para dados analisáveis é feita por uma série de componentes eletrônicos

presentes no detector do microscópio e, por fim, é produzido um espectro da radiação emitida [34].

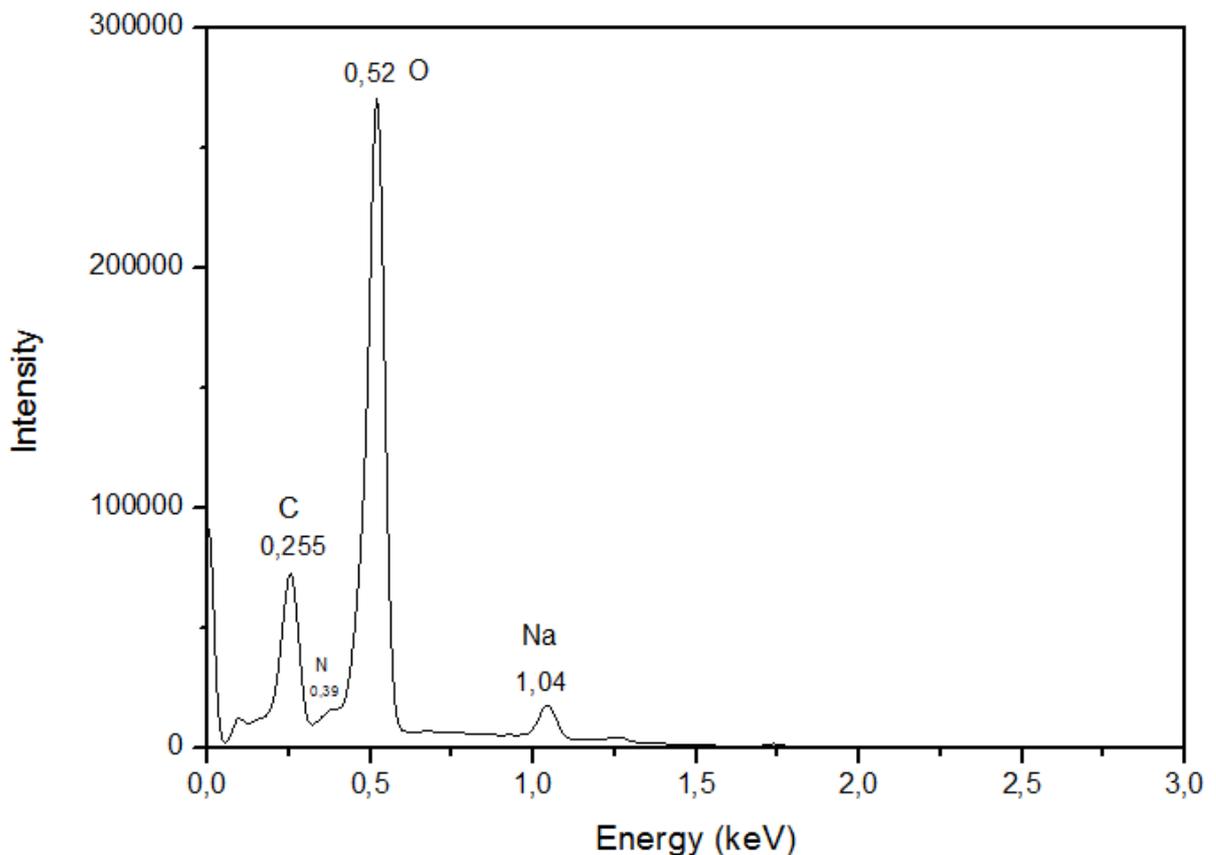
Devido à quantização dos níveis eletrônicos, todas as transições possíveis possuem energias características, assim para a interpretação dos espectros foram usados dados tabelados da literatura.

A aceleração dada aos elétrons emitidos pelo equipamento foi de 2,0 keV, de modo que esse valor não excedesse muito o dobro dos valores tabelados para os elementos de interesse, porque ao falar do choque entre elétrons, não é possível imaginar um choque de duas partículas, já que o elétron possui a dualidade onda-partícula. Então é possível imaginar uma superfície chamada de seção de choque, de formato circular na qual há maior probabilidade da ocorrência da colisão. Quando a energia do feixe tende a valores próximos de zero, a seção de choque também tende a uma área zero, já que os elétrons presentes no feixe não possuem energia suficiente para superar a atração nuclear e a colisão não é eficaz. Para um feixe emitido com alta energia, a área da seção de choque também tende a valores pequenos, porque nesse caso os elétrons emitidos passam pela amostra muito acelerados, diminuindo assim as chances de choque com os elétrons de interesse. Desse modo estima-se que a energia para aceleração do feixe deve ser o dobro da energia da transição para determinado elemento. Da literatura, é possível encontrar as energias da transição para os átomos de interesse neste trabalho: nitrogênio (0,392 keV), carbono (0,277 keV) e oxigênio (0,525 keV). O átomo de silício não apresenta tanta relevância uma vez que a superfície do vidro é constituída majoritariamente por sílica, e pela literatura, a energia da transição é 1,739 keV, necessitando assim de uma aceleração inicial do feixe de pelo menos 3,5 keV, mas o usado foi 2,0 keV. Portanto, é de se esperar que a banda correspondendo ao silício não apareça nos espectros. Então a banda de interesse é o do nitrogênio e carbono, sendo a primeira de maior importância, pois evidencia a presença de algum grupo funcional que contem o átomo de nitrogênio, e pela espectroscopia vibracional foi encontrado que todos os espectros evidenciam um modo característico de uma amina primária [35].

O Gráfico 9 é referente ao espectro do vidro tratado com APTMS em etanol absoluto e $t = 30$ min. A energia 0,255 keV corresponde a elemento carbono; a energia 0,39 keV está relacionada a transição que ocorre quando o átomo de nitrogênio está presente; a energia 0,52 keV se relaciona com o átomo de oxigênio. Como esperado, a banda para o oxigênio é a de maior intensidade, já que é o elemento de maior quantidade molar no vidro. A banda correspondente ao nitrogênio aparece mostrando que de fato há átomo de nitrogênio na superfície do vidro, confirmando o resultado da espectroscopia no infravermelho. É possível

também identificar a quarta banda como referente ao átomo de sódio, cuja energia característica é 1,041 keV. Essa banda é referente ao sódio presente no óxido de sódio, um dos óxidos componentes do vidro. A banda referente ao átomo de silício não aparece como já explicado anteriormente.

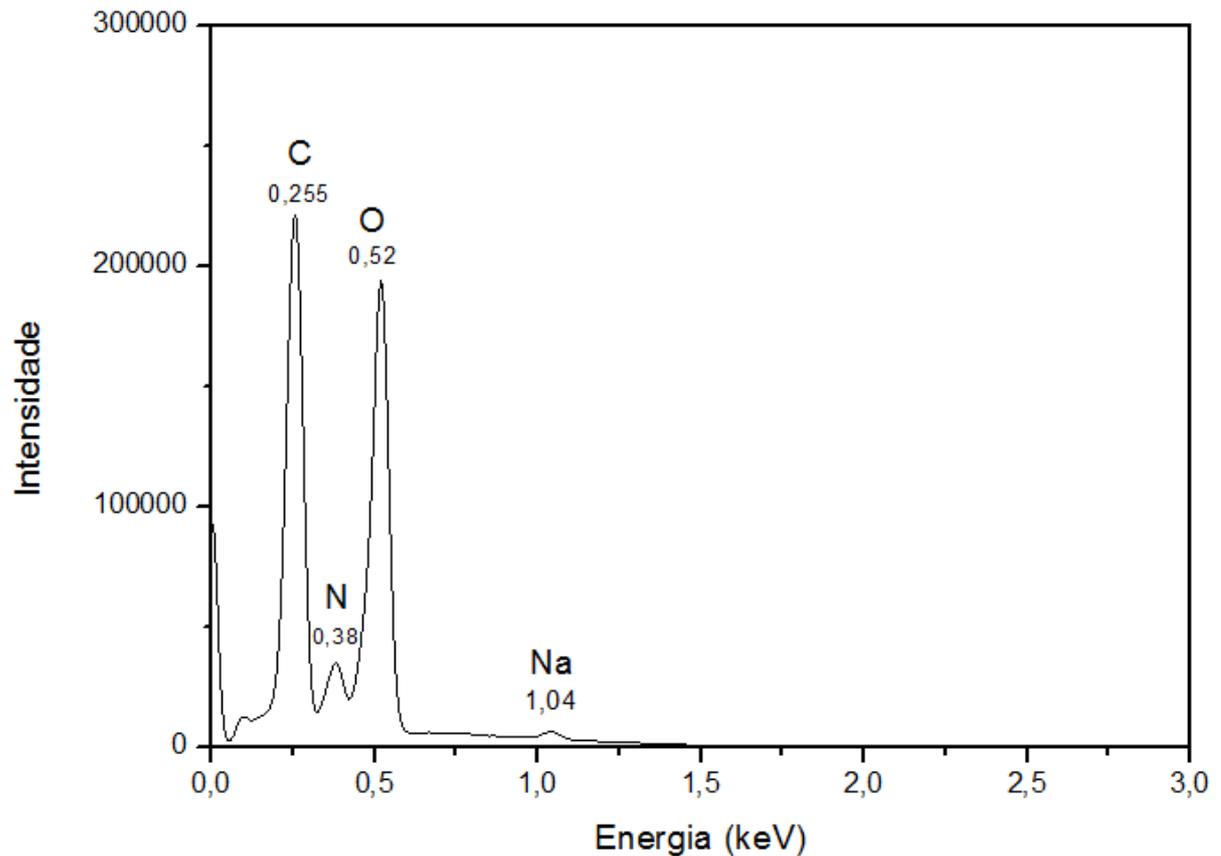
Gráfico 9: Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS em 50, mL de EtOH absoluto e t = 30 min



Fonte: Produzido pelo autor

O Gráfico 10 mostra o espectro para o APTMS em etanol absoluto e t = 60 min. Todos os picos que apareceram nesse espectro foram mostrados no Gráfico 9 alterando apenas a intensidade. É possível ver que o pico referente ao nitrogênio está melhor resolvido.

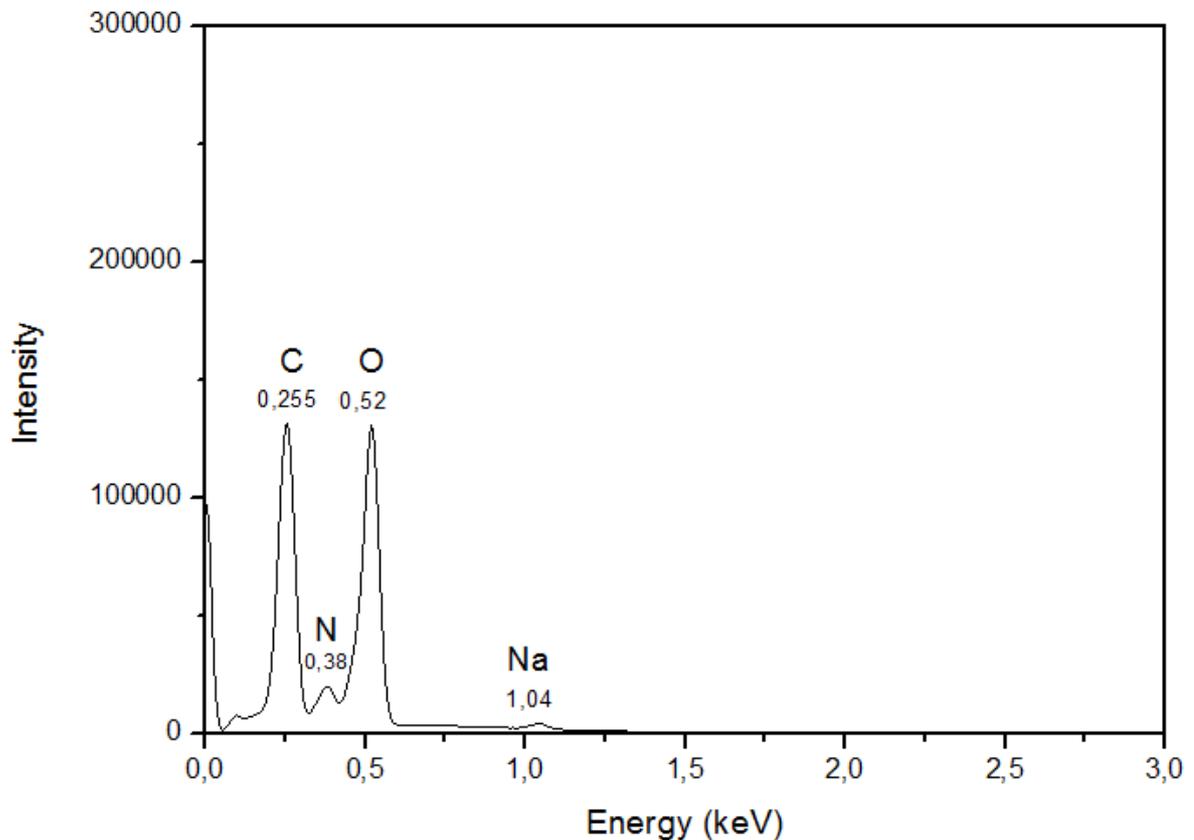
Gráfico 10: Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS em 50, mL de EtOH absoluto e t = 60 min



Fonte: Produzido pelo autor

O Gráfico 11 mostra o espectro obtido para o APTMS em uma mistura de etanol absoluto e água e t = 15 min. Todos os picos que apareceram no espectro correspondem igualmente aos picos já atribuídos para o Gráfico 9. Apesar de existir probabilidade nas colisões, de modo que nem todas são de fato efetivas, também existe a condição de que a amostra permaneceu mergulhada por pouco tempo na solução contendo o APTMS e havia a presença de moléculas de água que participam de reações paralelas com o organossilano competindo assim com a silanização. Porém, apesar dessa competição o vidro foi funcionalizado mostrado pela presença da banda referente ao nitrogênio em 0,39 keV.

Gráfico 11: Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS em uma mistura de EtOH e H₂O e t = 15 min

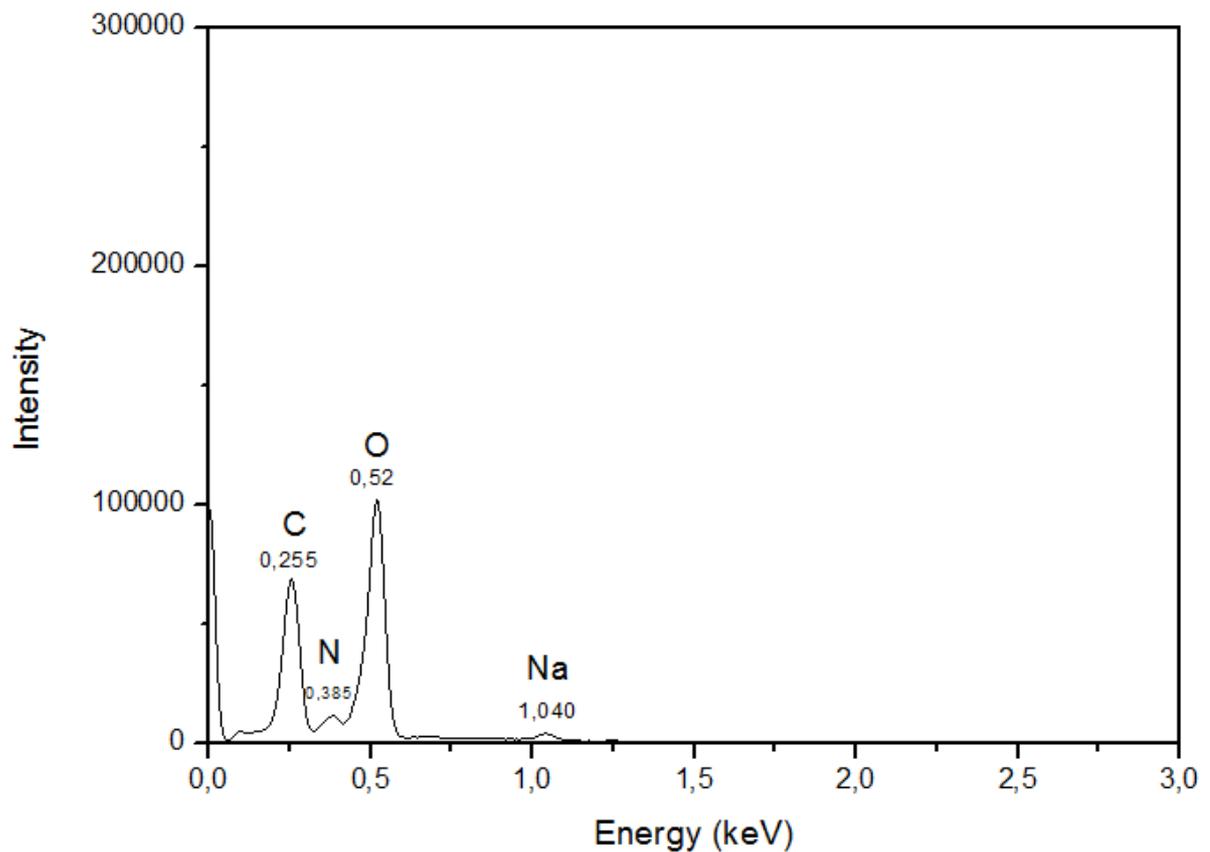


Fonte: Produzido pelo autor

O Gráfico 12 mostra o espectro de EDS do APTMS em uma mistura de etanol absoluto e água deionizada e t = 30 min. Esperava-se que as intensidades desses picos fossem maiores que para a condição de t = 15 min, porém examinando o espectro obtido a intensidade, é relativamente menor. Como já explicado, na presença da água há maior facilidade de ocorrência de reações entre as moléculas de APTMS já que é um catalisador, assim para um maior tempo existe a probabilidade de essas reações terem ocorrido em maior extensão que a reação de interesse, porém continua sendo uma condição válida porque houve a silanização como visto no espectro cujos picos apresentam os mesmos elementos.

O Gráfico 13 mostra a última condição para a mistura EtOH/H₂O sendo para t = 60 min. É possível ver que a intensidade continua abaixo que para t = 15 min. Todos os picos mostrados são os mesmos dos demais gráficos já apresentados, mostrando que houve a silanização.

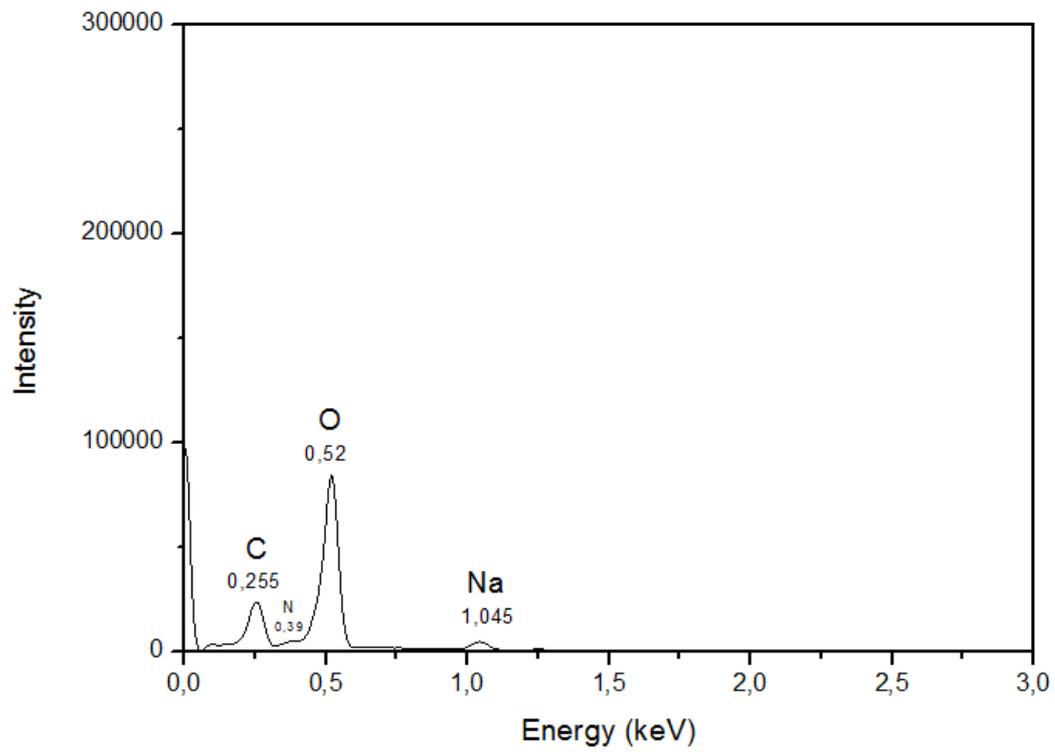
Gráfico 12: Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS em uma mistura de EtOH e H₂O e t = 30 min



Fonte: Produzido pelo autor

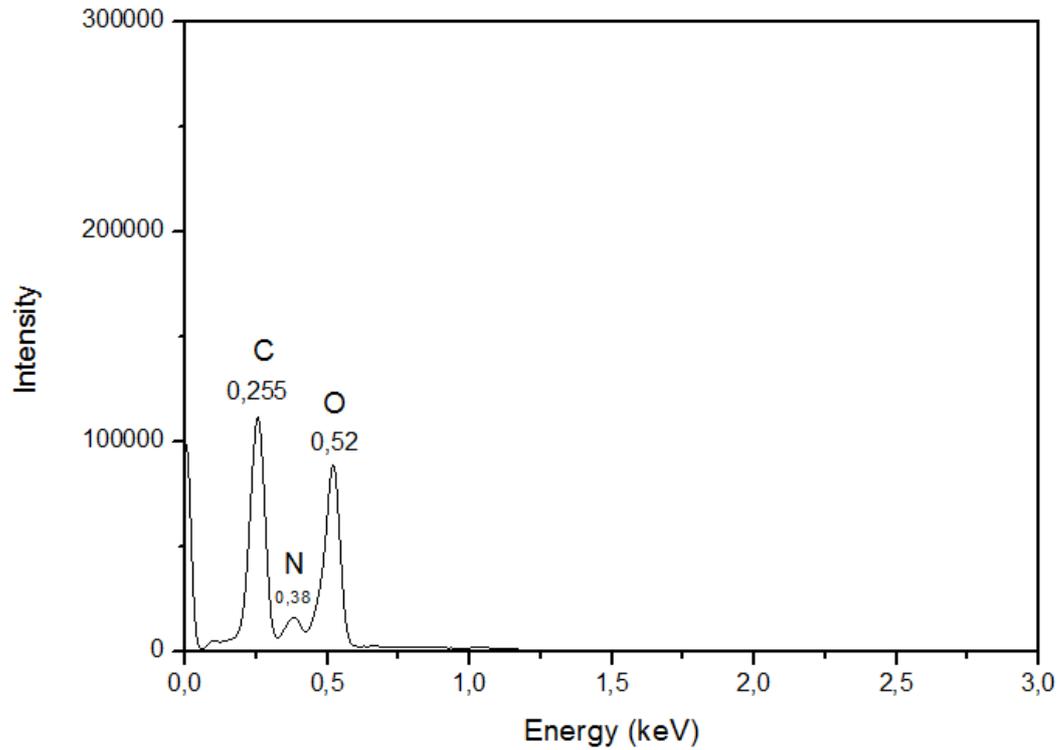
As duas últimas condições estudadas foram usando dois organossilanos: APTMS e TEOS em etanol absoluto e t = 30 min e t = 60 min. O Gráfico 14 mostra o espectro para t = 30 min. Os três picos que aparecem já foram atribuídas, pois são semelhantes as todas que aparecerem nos espectros anteriores, porém nesse espectro não aparece a banda referente ao sódio, pois como dito existe uma probabilidade de choque dos elétrons emitidos com os elétrons dos átomos das amostras. Nesse espectro a banda do carbono superou a banda do oxigênio.

Gráfico 13: Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS em uma mistura de EtOH e H₂O e t = 60 min



Fonte: Produzido pelo autor

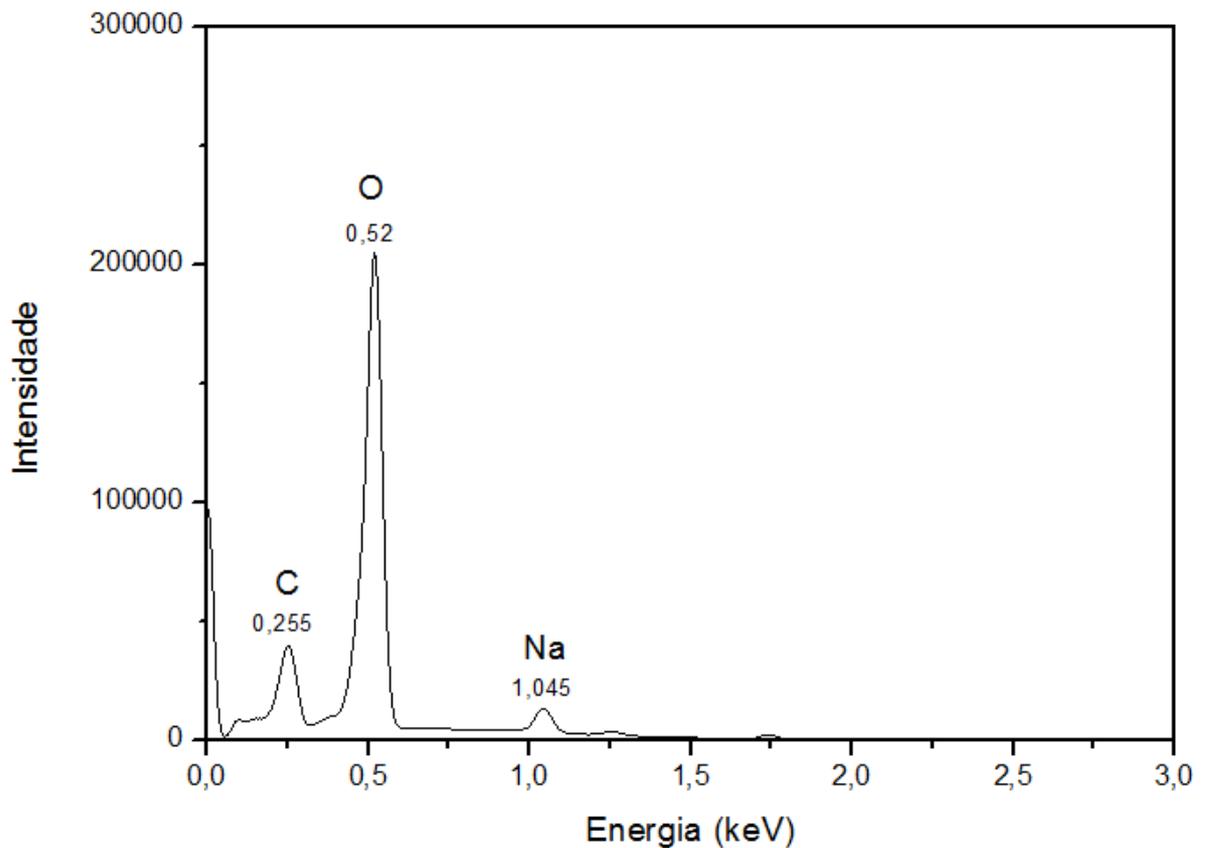
Gráfico 14: Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS + TEOS em EtOH absoluto e t = 30 min



Fonte: Produzido pelo autor

O Gráfico 15 mostra o espectro para t = 60 min. Neste caso, não houve formação do filme, fato indicado pelo aparecimento do pico do sódio e pela ausência do pico do nitrogênio. O pouco filme formado pode ter sido degradado com o maior tempo da reação.

Gráfico 15: Espectro de EDS do vidro tratado com APTMS + TEOS em EtOH absoluto e $t = 60$ min



Fonte: Produzido pelo autor

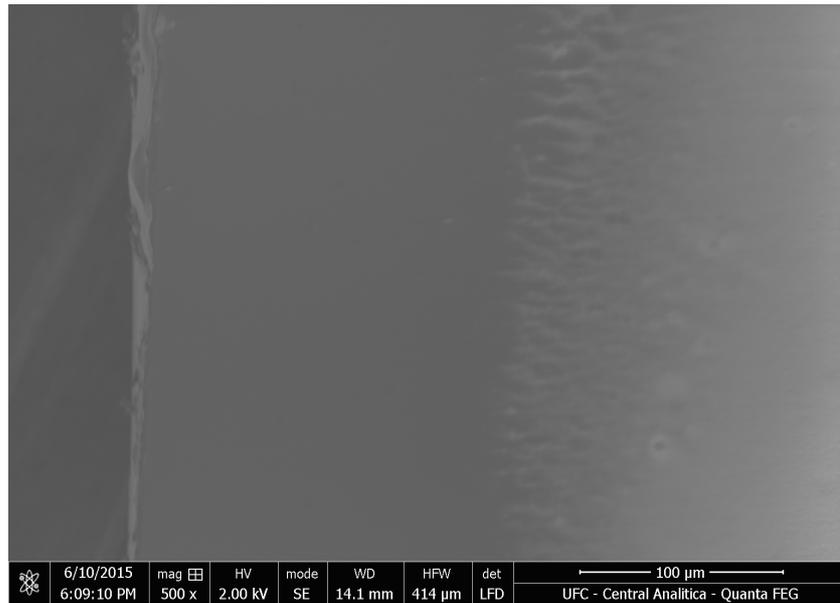
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Essa técnica foi utilizada juntamente com o EDS, pois além de fornecer os espectros para a análise qualitativa dos elementos presentes na amostra, foi possível ver a superfície das peças de vidro em cada condição, exceto para o APTMS na mistura de EtOH/H₂O.

5.3.1 APTMS em EtOH em $t = 30$ min

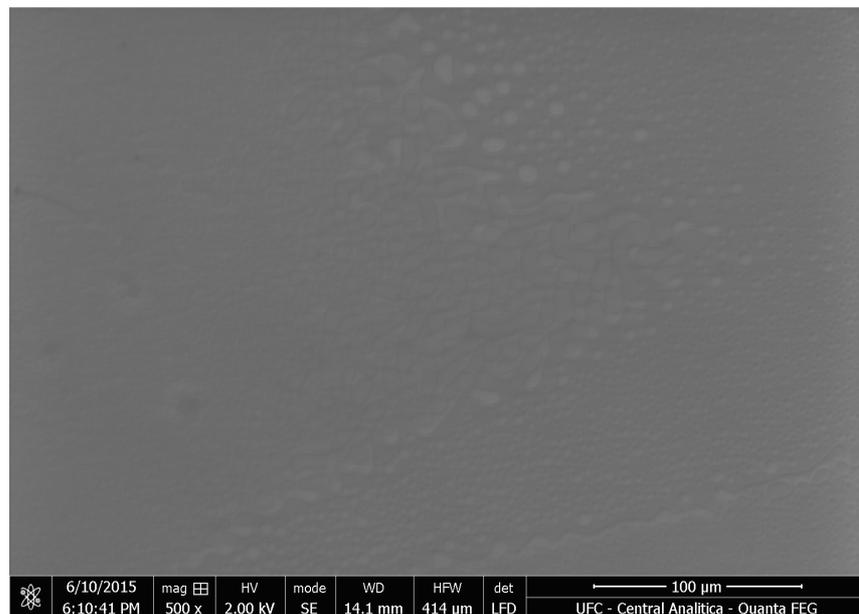
Nas Figuras 16 e 17 estão as imagens retiradas do microscópio para o vidro. Percebe-se que a silanização ocorreu majoritariamente na parte central da peça de vidro visto na imagem pelo contorno branco e as bordas mantendo o aspecto do vidro. Também é visto que sobre a parte central o filme não recobre totalmente a superfície tornando-a heterogênea.

Figura 18: Borda do vidro silanizado. O filme permaneceu concentrado no centro da peça



Fonte: Produzida pelo autor

Figura 19: Heterogeneidade do filme formado sobre o vidro



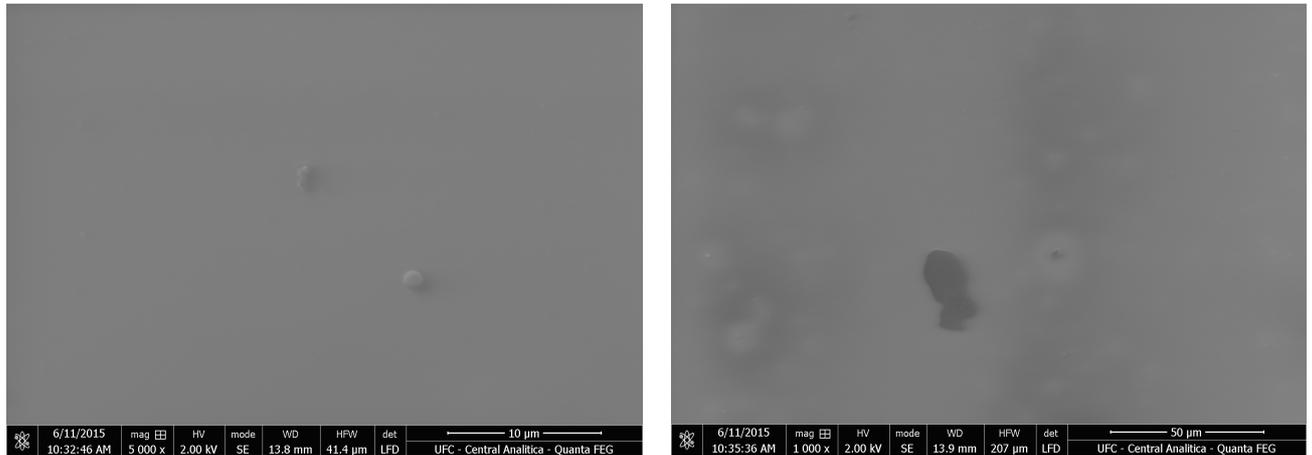
Fonte: Produzida pelo autor

5.3.2 APTMS em EtOH e em $t = 60$ min

Para essa condição foram mostradas na Figura 18 imagens dos aglomerados de organossilano sobre o vidro. É notado a heterogeneidade do vidro silanizado assim com o

aumento do tempo de exposição da peça, a deposição se espalha menos pela superfície da amostra.

Figura 20: Vidro silanizado para $t = 60$ min apenas em EtOH

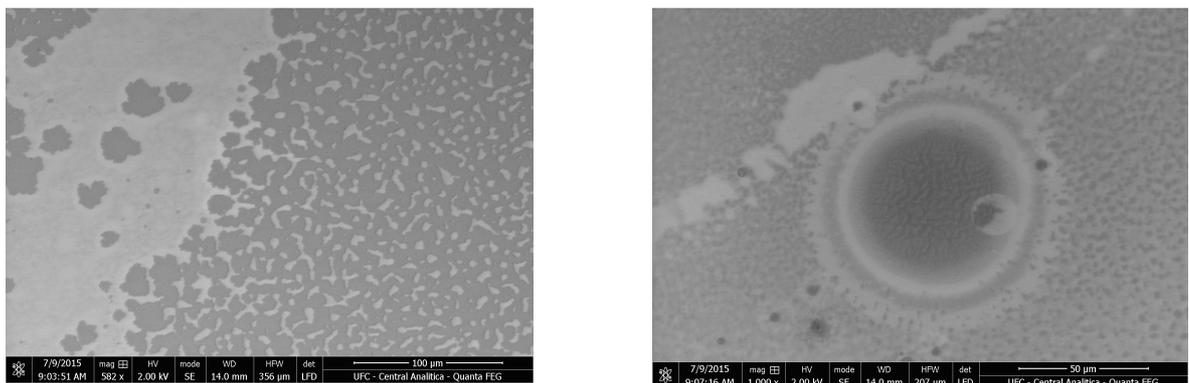


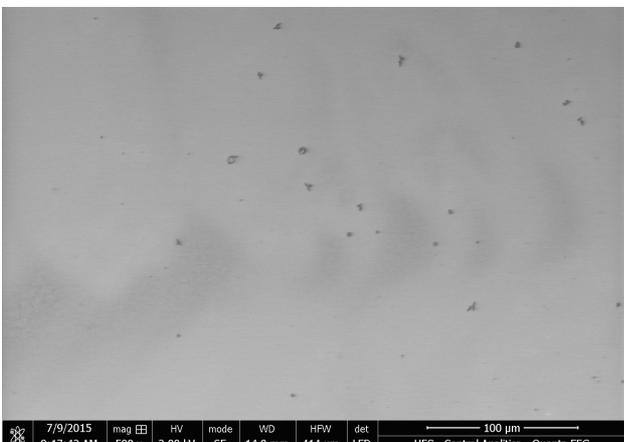
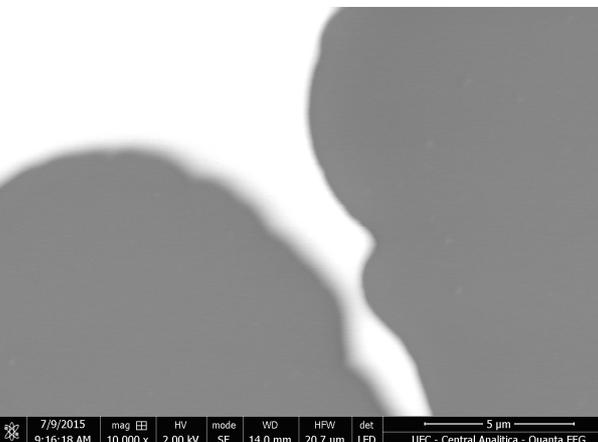
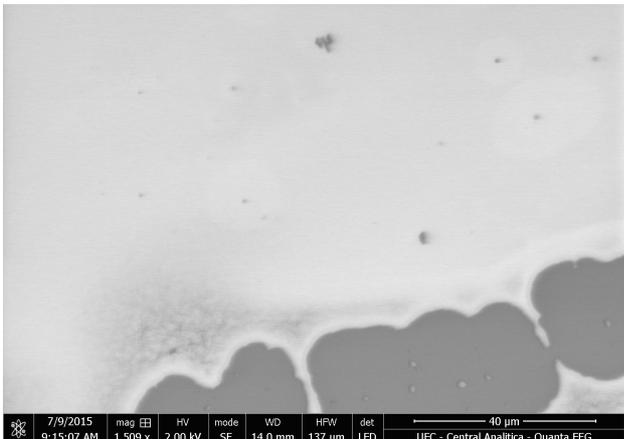
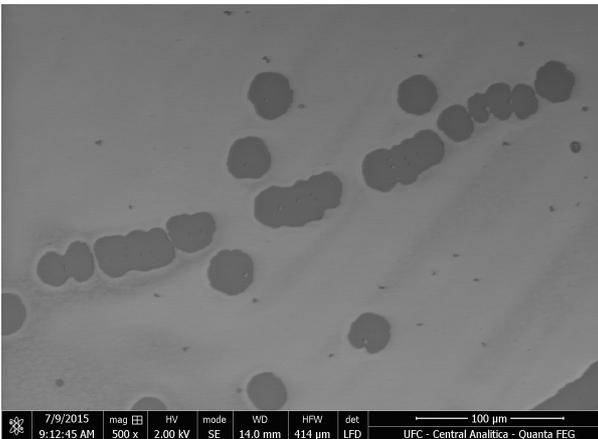
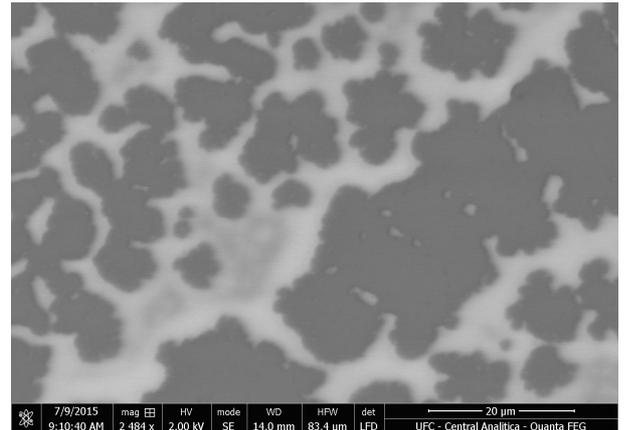
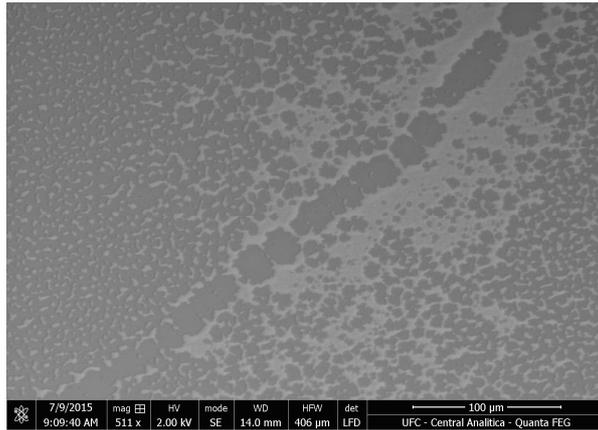
Fonte: Produzida pelo autor

5.3.3 APTMS na mistura de EtOH/H₂O em $t = 30$ min

Na Figura 19 é mostrado as imagens obtidas no MEV para essa condição. Percebe que o filme não se forma de maneira contínua, mas em pequenos aglomerados na parte central da amostra.

Figura 21: Imagens da parte central do vidro silanizado



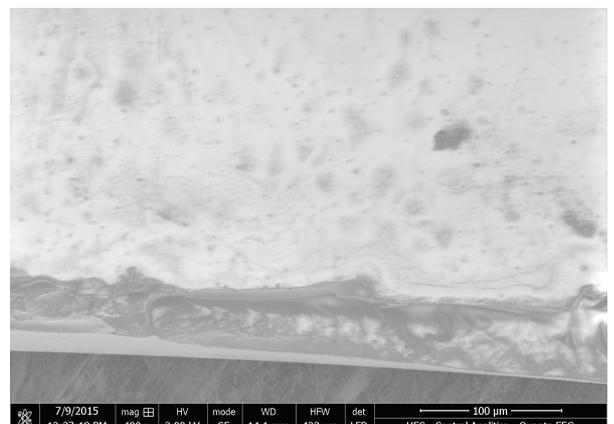
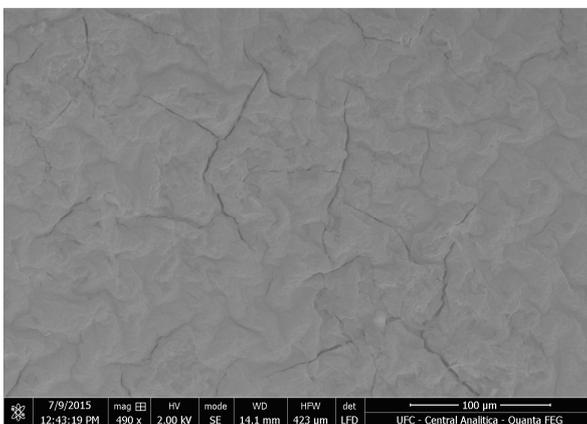
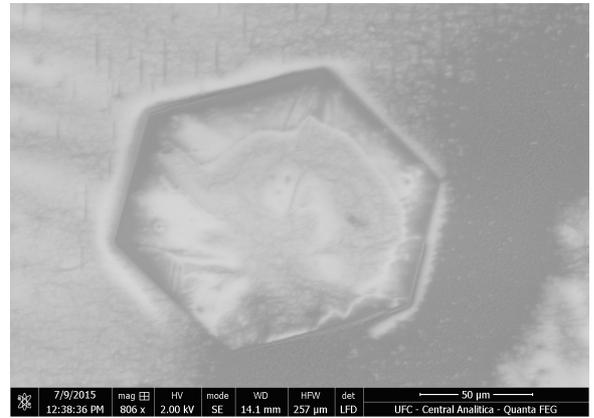
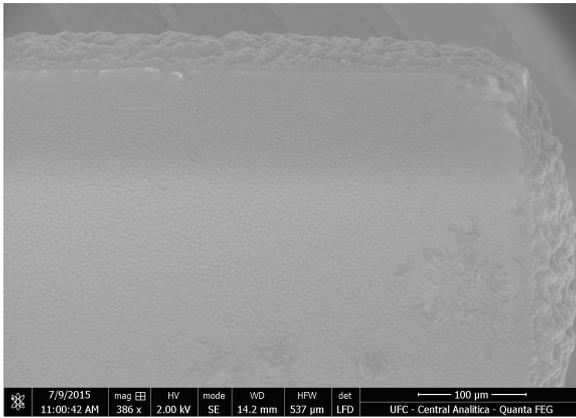
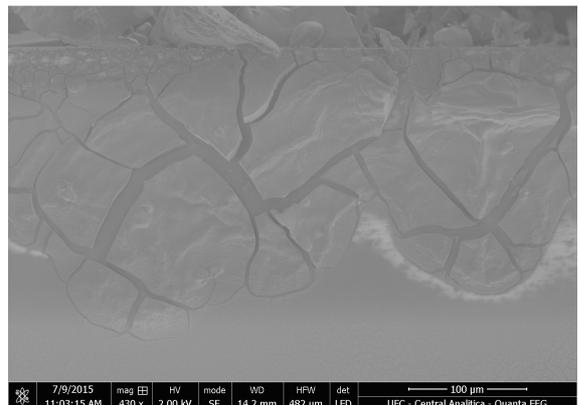
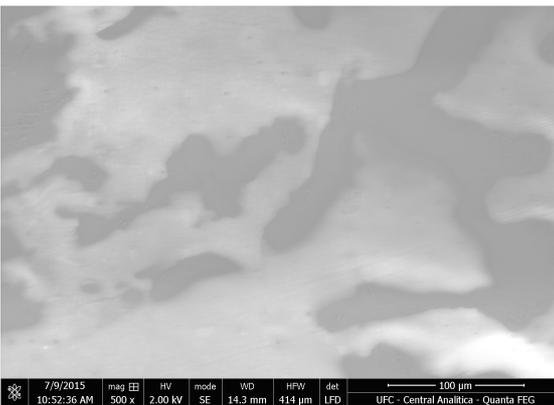
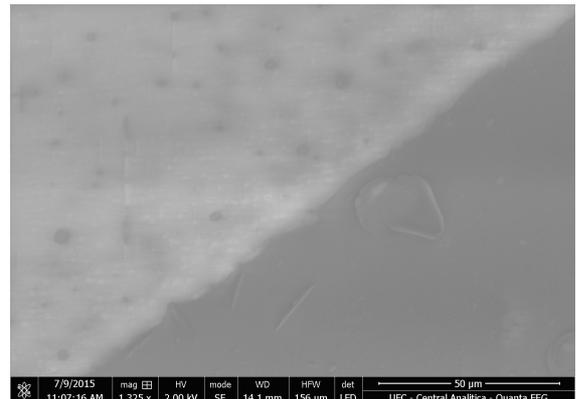
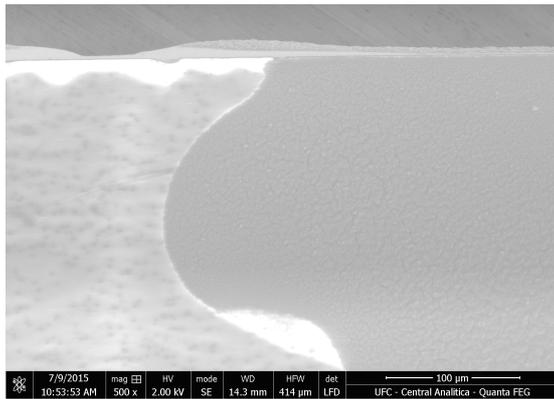


Fonte: Produzida pelo autor

5.3.4 APTMS na mistura de EtOH/H₂O em $t = 60$ min

Na Figura 20 é mostrado que a silanização praticamente não ocorreu nas bordas diagonais do vidro e que o filme formado não apresenta homogêneo, sendo mostrado como aglomerados separados um dos outros.

Figura 22: Imagens retiradas do MEV para o organossilano na mistura em $t = 60$ min

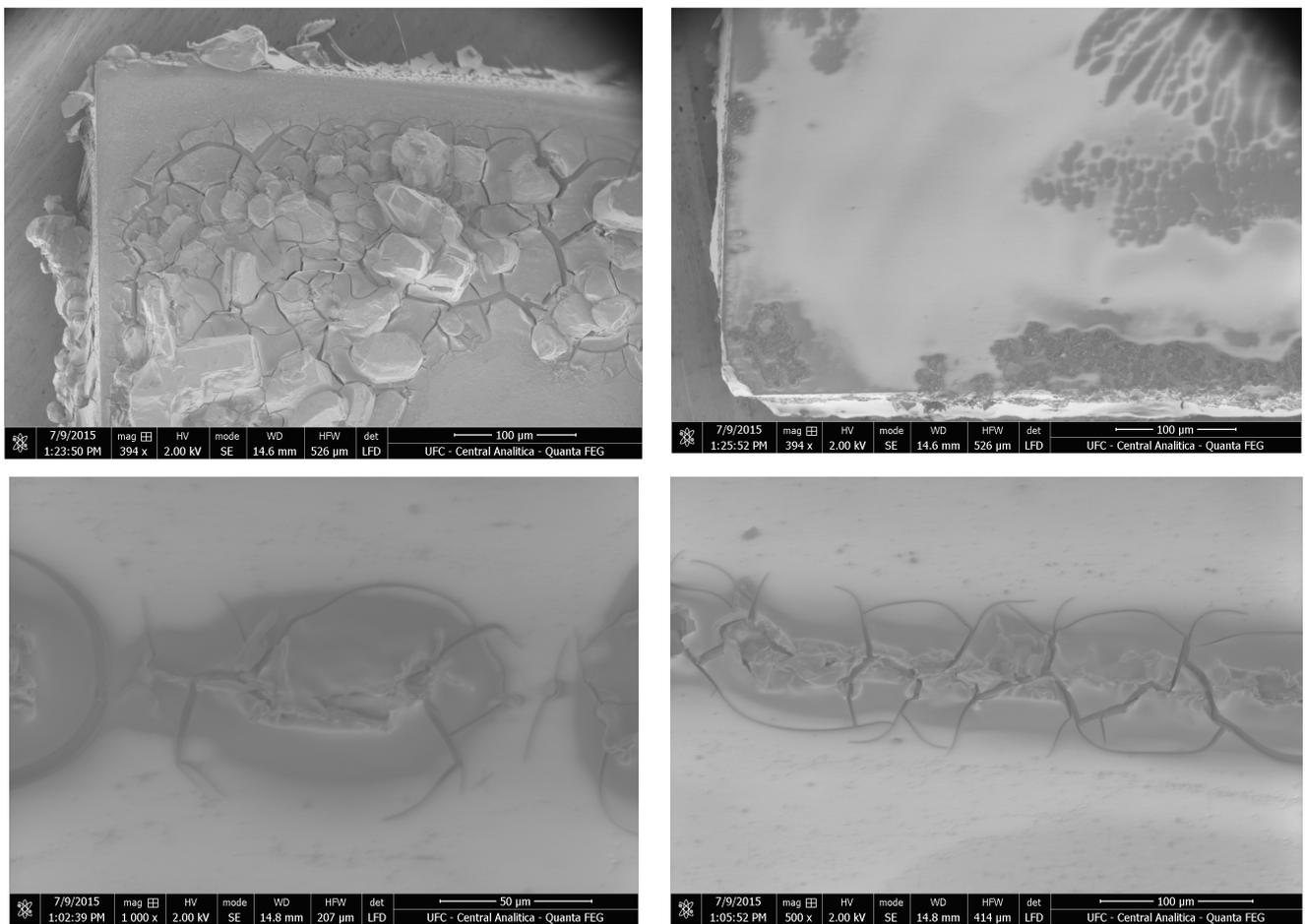


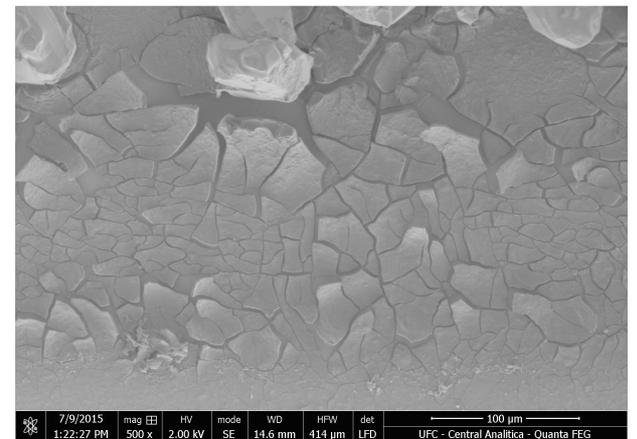
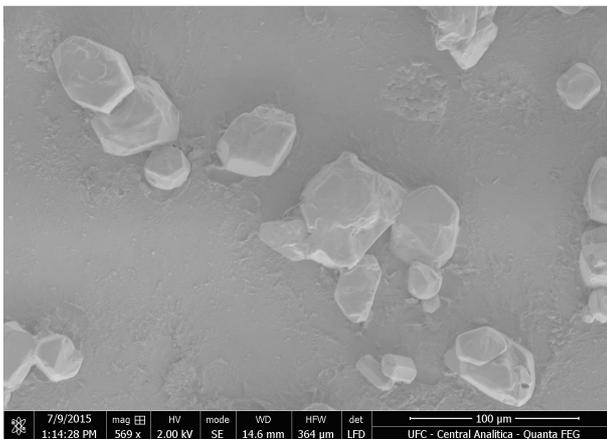
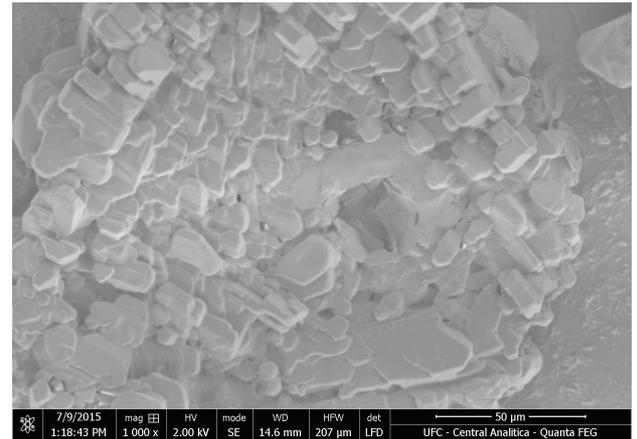
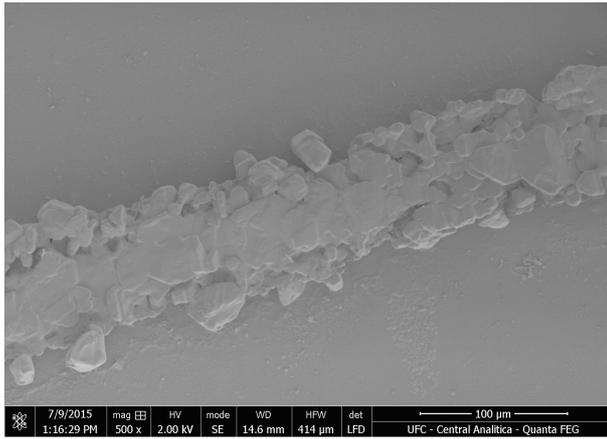
Fonte: Produzido pelo autor

5.3.5 APTMS + TEOS em etanol em $t = 30$ min

Na Figura 21 é mostrado as imagens para o vidro usando dois organossilanos. É possível perceber que nessa condição ocorreu silanização das bordas diagonais, não em sua totalidade, mas diferente das demais condições há presença de composto nessa região. Novamente a formação do filme não ocorre de forma contínua mas em aglomerados, tornando a superfície ainda mais heterogênea.

Figura 23: Vidro silanizado como feito anteriormente



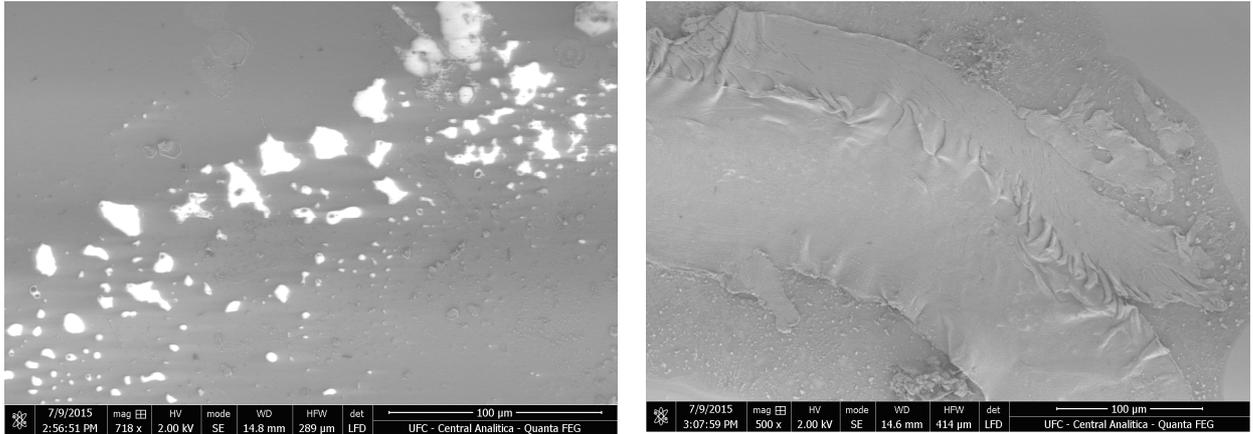


Fonte: Produzido pelo autor

5.3.6 APTMS + TEOS em etanol em $t = 60$ min

Na Figura 22 é mostrada a formação do filme com os dois organossilanos. Comparado com a silanização da Figura 21 a silanização ocorreu em menor extensão como mostrado que os aglomerados de organossilanos estão mais espaçados em relação um aos outros, porque o tempo de exposição na solução foi maior o que aumenta a probabilidade das reações paralelas ocorrerem.

Figura 24: Silanização do vidro com APTMS + TEOS em $t = 60$ min



Fonte: Produzido pelo autor

6 CONCLUSÃO

Após a realização de todos os experimentos e testes de caracterização foi possível mostrar que para peças de vidro limpas e atacadas com base forte, é possível funcionalizar essa peça, ou seja, é possível recobri-la com filme de APTMS de modo a alterar as propriedades dessa superfície dando novas aplicações. A confirmação de que houve a silanização é vista pelos espectros de infravermelho e EDS, nos quais aparecem, respectivamente, modos vibracionais e elementos químicos que não estariam se fosse analisado apenas o vidro. Nesse caso, a prova da silanização foi o surgimento do modo de deformação angular do grupo amino, que é uma amina primária que está presente na estrutura do APTMS; na análise qualitativa pelo espectro de EDS foi mostrado a presença do pico referente ao átomo de nitrogênio reforçando a presença da amina na superfície; e as imagens obtidas no MEV mostram como ficou o vidro após a funcionalização.

Foi possível também padronizar o procedimento experimental para cada uma das condições usada nesse trabalho e mostraram ser reprodutíveis porque os espectros no infravermelho foram bastante semelhantes fazendo em triplicata.

Dentre todas as condições estudadas a do APTMS em etanol foi a que deu mais resultados satisfatórios, pois no espectro de infravermelho aparece um número maior de modos vibracionais e as bandas mais resolvidas que os demais espectros. Foi visto que existe competição entre os compostos. Todas as condições estudadas ocorreram a silanização, porém quando no meio continha água, as intensidades das bandas diminuíram conforme o tempo de exposição da amostra foi aumentado, o que leva a concluir que por conta da água ser catalisador das reações de hidrólise e condensação, existe uma competição entre essas reações e a reação com os grupos hidroxila do vidro. Logo, todos os objetivos propostos para esse trabalho foram alcançados.

7 REFERÊNCIAS

- [1] PEIXOTO E. M. A., QUÍMICA NOVA NA ESCOLA – Silício, V.14, USP-SP, 2001.
- [2] MORI, V.; SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S. *Metalurgia do Silício: processos de obtenção e impactos ambientais*. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2007.
- [3] LEE, J.D., **Química Inorgânica não tão concisa**, 5ª ed, Edgard Blucher, São Paulo, 1999.
- [4] RAYNER-CANHAM, G.; OVERTON, T., **Descriptive Inorganic Chemistry**, 5 ed, W.H.Freeman, New York, 2010.
- [5] HOUSECROFT, C.; SHARPE, A.G., **Inorganic Chemistry**, 2 ed, Pearson Education Limited, Harlow, 2010.
- [6] HOUSE, J.E.; HOUSE, K.A., **Descriptive Inorganic Chemistry**, 2 ed, Academic Press, Massachussets, 2010.
- [7] ATKINS, P.W.; JONES, L., **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5ª ed, Bookman, Porto Alegre, 2011
- [8] ANDRESA, J.S. **Formação e Reatividade de Filmes Finos de Macro-cíclicos de erro sobre Silício Monocristalino**. 2007. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [9] ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C., **O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros**. *Quím. Nova*, v.22, n. 2, 1999.
- [10] CABRAL, A. M. et al. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pré-treated with different silane solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 4, p.322-331, 2005.
- [11] MAISONNAVE, A.P.Z. **Revestimento à base de silanos para proteção anticorrosiva de superfícies metálicas**. Monografia – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [12] DE GRAEVE, I. et al. Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. **Progress in Organic Coatings**, v.59, n. 3, p. 224-229, 2007.
- [13] BRINKER, C.; SCHERER, G. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Advanced Materials**, 1990.
- [14] WITUCKI, G. a Silane Primer – Chemistry and Applications of Alkony Silanes. **Journal of Coatings Technology**, v. 65, n. 822, p. 57-60, 1993.

- [15] ARKLES, B.; STEINMETZ, J.R.; ZAZYCZNY, J.; MEHTA, P. Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution. **Silane and Other Coupling Agents**, p. 91-104, 1992.
- [16] SCHMIDT, H.; SCHOLZE, H. **Mechanism and Kinetics of the hydrolysis and condensation of alkoxides**, p. 263-280.
- [17] BRINKER, C.J. Hydrolysis and Condensation of silicates: effects on structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100, p. 31-50, 1988.
- [18] SCHMIDT, H.; SCHOLZE, H.; KAISER, A. Principles of hydrolysis and condensation reactions of alkoxysilanes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63, p. 1-11, 1984.
- [19] SOMMER, L.H.; FRYE, C.L. Stereochemistry of Substitution at Silicon. Reactions of the Silicon-Oxygen Bond with Inversion and Retention of Configuration. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 82, p. 3776, 1960.
- [20] SOMER, L.H. et al. Stereochemistry of Substitution to Asymmetric Silicon. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 83, n. 1956, p. 2210-2212, 1961.
- [21] MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. **Organic Chemistry**, 6 ed, Prentice Hall, New Jersey, 2002.
- [22] **O vidro**. Disponível em < http://www.garantevidros.com.br/downloads/historia_vidro.pdf > Acessado 18/11/2015
- [23] ALVEZ, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O. Vidros **Cadernos temáticos-Química Nova na escola**, 2001.
- [24] ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous sílica. Zhuravlev model. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, n. 1-3, p. 1-38, 2000.
- [25] **Propriedades químicas do vidro**. Disponível em < <http://www.setorvidreiro.com.br/o-que-procura/192/propriedades+quimicas+do+vidro> > Acessado 01/12/2015
- [26] ASSIS, O.B.G.; PATERNO, L.G. Funcionalização de superfícies vítreas por plasma de SiCl₄ para a retenção de compostos orgânicos. **Cerâmica**, v. 57, p. 422-427, 2011
- [27] **Espectroscopia de IV**. Disponível em < <http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/CCP/0607F07.pdf> > Acessado 28/12/2015.
- [28] LAUNER, P.J. **Infrared Absorption Band Characteristic of the Si-CH₂CH₂CN and Si-CH₂CH₂CH₂CN Groups Appl. Spectrosc.** 1968.
- [29] KARAKASSIDES, M.A. An Infrared Reflectance Study of Si-O vibration in Thermally Treated Alkali-Saturated Montmorillonites. **Clay Minerals**, v. 34, m. 3, p. 429-438, 1999.

- [30] PAULA, A.J. **Produção de veículos moleculares à base de nanoestruturas de sílica porosa para carregamento de compostos hidrofóbicos**. 2012. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- [31] URBANIAK-DOMAGALA, W. The Use of the Spectrometric Technique FTIR-ATR to Examine the Polymers Surface. **Advanced Aspects of Spectroscopy** , p.86-104, 2012.
- [32] LI, S. et al. 3-Aminopropyltriethoxysilanes Modified Porous Silicon as a Voltammetric Sensor for Determination of Silver Ion. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 2, p. 1802-1812, 2013.
- [33] **Typical Infrared Absorption Frequencies**. Disponível em <<http://staff.aub.edu.lb/~tg02/IR.pdf>> Acessado 28/12/2015.
- [34] **Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis Na Introduction** NORAN Instruments, Middleton, Wisconsin, 1999.
- [35] **Energy table for EDS analysis**. Disponível em <<https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf>> Acessado 29/12/2015.